This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

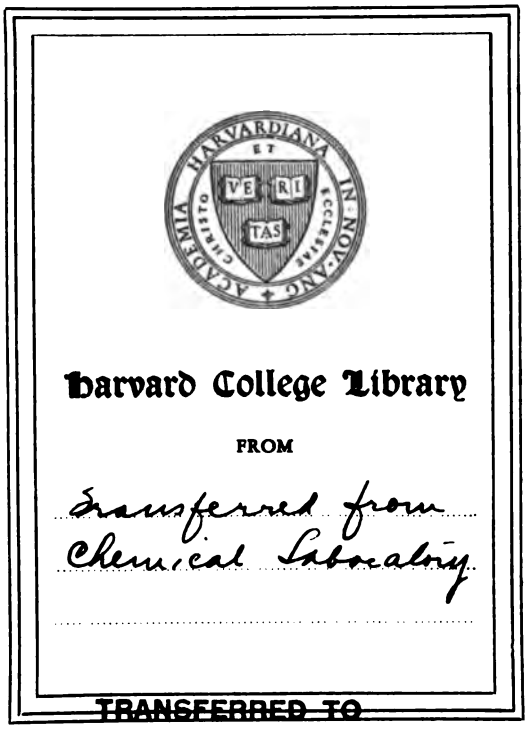
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

WIDENER LIBRARY
HX HCQE X

Sci 1285.52



SCIENCE CENTER LIBRARY

CHEMISCHES
CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

73. JAHRGANG (5. FOLGE. 6. JAHRGANG) 1902. I.
JANUAR BIS JUNI.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

DR. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. — PROF. DR. G. BODLÄNDER IN BRAUNSCHWEIG. DR. BÖTTGER IN LEIPZIG. — DR. BURIAN IN LEIPZIG. — ING.-CHEMIKER P. DAUGE IN RIGA. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. ETZOLD IN LEIPZIG. — DR. FAHRENHORST IN BERLIN. — PROF. DR. E. FROMM IN FREIBURG I. B. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HELLE IN LEIPZIG. — DR. HENLE IN HATTENHEIM. — DR. A. HESSE IN LEIPZIG. — DR. HÖNIGSBERGER IN BERLIN. — HOFRAT O. LUTZ IN RIGA. — DR. MACH IN MARBURG. — DR. MAI IN BERLIN. — DR. B. PRAGER IN BERLIN. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. RASSOW IN LEIPZIG. — DR. ROTH IN BRESLAU. — REG.-RAT DR. U. SACHSE in BERLIN. — DR. v. SODEN IN LEIPZIG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. WOY IN BRESLAU.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1902.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1902.

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	793
„ 2—	89	„ 15—	841
„ 3—	157	„ 16—	901
„ 4—	237	„ 17—	961
„ 5—	289	„ 18—	1033
„ 6—	341	„ 19—	1085
„ 7—	389	„ 20—	1141
„ 8—	449	„ 21—	1185
„ 9—	509	„ 22—	1261
„ 10—	553	„ 23—	1289
„ 11—	613	„ 24—	1309
„ 12—	693	„ 25—	1345
„ 13—	741	„ 26—	1387

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

31.130
5-25

Systematisches Register.

I. Apparate.

Pipette zur Best. d. Dichte v. Fll. (Girardet) 1. — Einfach. Sublimationsapp. (Nicolaysen) 1. — Normalbarometer mit einfach. Nullpunktkorrektur (Gawalowski) 1. — Methode, farbige Flammen herzustellen (Stscheglayew) 2. — Neue Form d. Liebig'sch. Kaliapp. (Stritar) 2. — Wasch- u. Trockenapp. für Gase (Ulrich) 3. — Klein. Mitteilungen (Gnehm) 89. — Neuer Trockenschrank mit konstanter Temperatur über 100° C. (Christ) 89. — Verbesserungen am Spektralapp. (Formánek) 89. — Definition v. Meßinstrumenten u. Maßfll. (Göckel) 89. — Hitzesammler (Jung) 90. — Laboratoriumsapp. (Allihn) 90. — Ein neuer Luftgasapp. (Schiff) 237. — Eine neue Tarierwaage (Mach) 237. — Vakuumvorlage zur Destillation kleiner Substanzmengen (Burstyn) 238. — Die Kühlerretorte (Michael) 238. — Trockenkasten (Thoms) 289. — App. z. Nachw. von Sumpfgas, Leuchtgas oder brennbaren Gasen in der Luft (Guglielmo) 290. — Neue Laboratoriumsfilterpresse (Kaehler und Martini) 341. — Bunsenbrenner (Purrmann) 341. — Neue Laboratoriumsapp. (Janda) 341. — Aufschließungsstativ für Stickstoffbestimm. (Woy) 342. — Ein einfacher Kühler (Habermann und Oesterreicher) 389. — Chemische Wage für Wägungen bei konstanter Belastung (Gawalowski) 389. — Modifikation des Pepy'schen Gasometers 389. — Neue Konstruktion des chem. Herdes (Habermann und Oesterreicher) 389. — Apparat zum Trocknen im Vakuum (Pregl) 390. — Schlämmkolben und Schlämmnufs für die mechanische Ackerboden-Thonanalyse (Gawalowski) 390. — App. zur Extraktion wss. Fll. (Pregl) 391. — Neues Azotometer (Oddo) 391. — Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat (Wöhlk) 449. — Trennung fester Körper v. verschiedenem spezifischen Gewicht (Hinchley) 449. — Empfindlichkeit eines Thermoregulators (Mensies) 509. — Beurteilung v. Thermometern ohne amtlichen Prüfungsschein (Kühn) 509. — Eismühle (Schwalbe) 509. — Vergleichsmanometer (Rabe) 510. — Einfacher Flüssigkeitswiderstand (Abegg) 618. — Regulierungsventil für fl. Kohlensäure (Burstyn) 613. — Neuerung an Wasserstrahlluftpumpen (Haack) 613. — Druckregulator für die Vakuumdestillation (Burstyn) 614. — Ein neuer Kaliapp. (Landsiedl) 449. — Universalmultiextraktor (Kryž) 614. — App. zur Best. d. relativen Geschwindigkeit der Ionen (Mather) 615. — Untersuchung d. Dichte äufserst verd. Lsgg. (Möller) 616. — Tropfengewichte (Eschbaum) 793. — Neue Kühl- und Rührapp. (Kryž 793. — Elektrischer Widerstandstiegelofen aus Magnesia (Howe) 794. — Porzellan-Untersatzringe (Sertz) 795. — Kaliapp. (Tervet) 901. — Wage für Wägungen bei konstanter Belastung (de Koninck) 901. — Elektrischer Heizapp. (Guntz) 901. — App. z. Best. d. Schmelzpunktes und Wertes v. Gelatinelsgg. etc. (Klinkhardt) 901. — Modifikation des Kipp'schen App. (Arnold) 902. — Neue Extraktionsapp. (Landsiedl) 961. — App. zum Markieren volumetrischer Flaschen. Neue App. (Williams) 1033. — Elektrolysestative und Mikrobrenneraufsatz (Kryž) 1033. — Extraktionskolben mit

Extraktsammler (Szigeti) 1034. — Zwischenvorlage für Vakuumdestillationen (Molle) 1035. — Trockenschrank mit Luftdurchströmung (Gallenkamp) 1035. — Kühlapp. zur Darst. d. Sulfomonopersäure (Czerkis) 1141. — Laboratoriumsöfen für hohe Temperaturen (Heraeus) 1141. — Beckmann-Thermometer mit Hilfsteilung (Kühn) 1142. — Destillations- u. Rückflußkühler (Landsiedl) 1142. — Chlorabsorptionsapp. (Paulmann) 1142. — Neuer Extraktionsapp. (Liebert und Kühn) 1142. — Vorlagen f. fraktionierte Destillation (Palomaa) 1142. — Verbesserter Trichter zum Absaugen von Fl. (Katz) 1142. — Platinelektroden für der Elektrolyse (Krause) 1143. — Alkalimeter (Davis) 1185. — Thermostat (Bradley u. Browne) 1261. — Thermostaten und Thermoregulatoren (Geer) 1261. — Vervollkommnung des Kipp'schen App. (Henz) 1262. — Modifikation eines Thermoregulators (Patterson) 1262. — Gas-, Wasch- u. Trockenflasche (Tischtschenko) 1263. — H_2S-Generator (Swan) 1387. — App. f. Vakuumdestillation (Steinkopf) 1387. — Büretteneinrichtung (Johnson) 1387. — Laboratoriums-Vakuum-Trockenapp. (Christ) 1387.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Analytische Chemie u. Phasenregel (Bancroft) 1289. — Atomgewichtszahlen (Bilecki) 1309.

Festsetzung der Atomgewichte (Landolt, Ostwald u. Seubert) 290. 965. — Radioaktive Stoffe (Hofmann) 1143. — Absorption der Radioaktivität durch Fll. (Tommasina) 1185. — Radioaktive Elemente (Martin) 1289.

Gase.

Verflüssigung von Gasgemischen (Caubet) 1036. — Gashydrate (de Forcrand) 1144. — Neues Gas aus Radium (Rutherford u. Brooks) 1186.

Elektrizität.

Dielektrizitätskonstante reiner Lösungsmittel (Schlundt) 3. — Einfl. elektrischer Wellen auf chem Wrkg. (Lengfeld und Ransom) 4. — Temperareinfl. auf das elektrische Leitvermögen v. Lagg. (Kohlrausch) 5. — Reduktionspotential der Aldehyde (Baur) 5. — Potentialdifferenzen in Flammengasen u. festen Elektrolyten (v. Hasslinger) 157. — Elektromotorische Kraft d. Metalle in Cyanidlagg. (Christy) 157. 342. — Alkalichloridelektrolyse an Kohlenanoden (Sproesser) 158. — Elektrodenpotentiale (Haber) 159. — Die Anzahl der Ionen in Metallammoniakverbb. (Petersen) 161. — Einfl. gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten (Sackur) 161. — Berührungselektrizität (Knoblauch) 159. — Synthese v. organ. Säuren, Kohlenhydraten und eiweißartigen Stoffen (Walther) 291. — Best. der Überführungszahlen der Ionen (Hittorf) 291. 553. — Dielektrizitätskonstante der Paraffine (Hormell) 342. — Bildg. v. Ozon (de Hemptinne) 391. — Verh. der Aldehyde und Ketone gegen Teslaströme (Kauffmann) 617. — Stickstoff-Wasserstoff-Gaskette (Baur) 693. — Theorie d. Oxydations- u. Reduktionsketten (Fredenhagen) 693. — Leitfähigkeit von Lagg. gemischter Elektrolyte (Wolf) 695. 963. — Leitfähigkeit der fl. Dielektrika unter d. Einfl. d. Radium- u. Röntgenstrahlen (Curie) 695. — Elektrolytische Reduktion aromatischer und fetter Nitrokörper (Möller) 795. 1388. — Magnetostriktion der Nickelstahle (Osmond) 841. — Elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette (Müller) 962. — Halochromie d. Dimethyläthers des 2,7-Dioxynaphtalins (Kauffmann) 1036. — Widerstandsfähigkeit v. Platin- und Platiniridiumanoden bei der Salzsäureelektrolyse (Bran) 1085. — Elektrochem. Polarisation (Reed) 1145. — Elektromotorische Kräfte (Berthelot) 1145. — Diffusion d. Elektrolyte (Thovert) 1145. — Polarisationserscheinungen (Berthelot) 1186. — Messungen an Gasketten (Bose) 1186; (Czepinski) 1187. — Feststellung der elektrolytischen Wrkg. eines Elementes (Berthelot) 1187. — Einfl. der niederen Temperatur auf Selen (Pochettino) 1187. — Elektrischer Widerstand reiner Metalle (Williams) 1309. — Oxydations- u. Reduktionsketten (Berthe-

lot) 1309. — Elektrolyse des Brechweinsteins (v. Hemmelmayr) 1310. — Acetylen (Billitzen) 1310. — Kathodenauflockerung und Kathodenzerstäubung (Haber und Sack) 1388. — Reduktionswrkg. v. Blei- und Quecksilberkathoden in schwefelsaurer Lsg. (Tafel u. Schmitz) 1388. — Elemente, welche auf die Zus. einer Salzrk. mit einer Oxydationsreduktionswrkg. beruhen (Berthelot) 1388. — Bildg. schwer löslicher Niederschläge bei der Elektrolyse (Le Blanc und Bindschedler) 1390.

Licht.

Spektrometrische Anw. v. Helium (Tschermak) 6. — Radioaktivität durch Radiumsalze (Curie u. Debierne) 90. — Einfl. radioaktiver Substanzen auf d. Lumineszenz der Gase (de Hemptinne) 91. — Strahlung durch ein Gemenge v. Radium- und Bariumchlorid (Tommasina) 342. — Ultraviolette Absorptionsspektren (Drossbach) 392. 1311. — Ausstrahlung durch Thoriumverbb. (Rutherford und Soddy) 511. 964. — Einw. von Ammoniumparamolybdat auf d. spez. Drehung v. Natriumbitartrat (Itzig) 696. — System der Sensitometrie photographischer Platten (Eder) 696. — Erhaltung der brechenden Kraft in Alkoholwassergemengen (Leduc) 964. — Absorptionsspektren der metallischen Nitrate (Hartley) 1087. 1311. Rkk. durch Radium (Berthelot) 1041. Funkenspektra (Eginitis) 1146. — Spektrallampen (Beckmann) 1146. — Einw. d. Lichtes (Ciamician und Silber) 1146. 1190.

Wärme. Thermochemie.

Verbrennungswärme cyklischer Verbb. (Zubow) 161. — Erzeugung tiefer Temperaturen (d'Arsonval) 162. — Wärmeentwickelung bei d. Rk. v. freiem Sauerstoff auf Kaliumpyrogallat (Berthelot) 392. — Messung höherer Temperaturen (Job) 392. — Theoretische Lösungswärme v. $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ (Holsboer) 841. — Reaktionswärme zwischen Körpern im festen u. gasförmigen Zustande (Ponsot) 964. — Lösungswärme d. festen u. fl. Ammoniaks bei −75° (Massol) 964. — Spez. Wärme d. Körper beim absoluten Nullpunkte (Ponsot) 1087. — Materie im Zustande d. Wärmelosigkeit (Brinkworth u. Martin) 1190.

Allgemeine Chemie.

Van der Waal's Gleichung für Mischungen zweier Substanzen (Hartmann) 6. — Neuer Beweis für die Formel $dT = \frac{0{,}02\,T^2}{L}$ (Lengfeld) 6. — Molekulare u. Ionenrkk. d. W. (Rohland) 6. — Fl. Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel (Frankland u. Farmer) 7. 164. 796. — Physikal. Eigenschaften v. Salpetersäurelsgg. (Veley u. Manley) 7. — Messung hoher Temperaturen (Wanner) 7. — Radioaktive Stoffe (Giesel) 8. — Fällung v. Kolloiden durch Elektrolyte (Whitney u. Ober) 9. 557. — Positive u. negative Halogenionen (Stieglitz) 9. — Elektrochemie d. Doppelsalze (Kistiakowski) 10. — Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte (Drucker) 10. — Chromchloridkette (Massucchelli) 91. — Best. v. Oberflächenspannungen v. Fll. (Whatmough) 92. — App. zur Demonstration u. Best. d. Ionenbeweglichkeiten (Abegg) 92. — Gesetz d. Wrkg. d. Invertins (Henri) 92. — Grenzen zwischen Polymorphie u. Isomerie (Wegscheider) 163. — Gleichgew. zwischen Carbonaten u. Bicarbonaten in wss. Lsg. (Cameron u. Briggs) 163. — Mathematischer Ausdruck d. periodischen Gesetzes (Harris) 164. — Natriumthiosulfat vom physikal.-chem. Standpunkte aus betrachtet (Faktor) 164. — Löslichkeit v. Gips in wss. Lsgg. v. Natriumchlorid (Cameron) 164. — Radioaktive Stoffe (Hofmann u. Strauß) 165. — Das periodische System d. Elemente (Staigmüller) 165. — Radium (Berthelot) 166. 1041. — Radioaktivität d. Urans (Becquerel)) 166. — Theorie d. ungesättigten Verbb. (Hinrichsen) 167. — Simultane Gleichgeww. u. Beziehungen zwischen Thermodynamik u. Reaktionskinetik homogener Systeme (Wegscheider) 167. — Über einen Aufsatz des Herrn Schükarew (Van Laar) 167. — Das Entladungspotential d. Wasserstoffs an einer Quecksilberkathode (Coehn u. Neumann) 167. — Die Prout'sche Hypothese u. die Tendenz d. Atomgeww., sich ganzen Zahlen zu nähern (Rudolphi) 168. — Unsicherheiten in d. Anw. d. periodischen Gesetzes (Tarugi u. Checchi) 168. — Pseudokatalytisch. Sauerstoffübertragung (Engler u. Wöhler) 239. — Polimerisation v. anorgan. Chloranhydriden v. Oddo (Ciamician) 239. 1146. — Elektr. Leitfähigkeit d. Flammen u. d. Gase (de Hemptinne) 239. — Entstehung der Elemente (Hellström) 241. — Bedeutung d. Ionentheorie (Paul) 242. — Darst. v. Lösungswärmen (Roozeboom) 292. — Best. d. Molekulargew. in verdünnter Lsg. (Guglielmo) 292. — Bildg. d. Anhydrits u. Einfl. d. Zeit bei d. chem. Umwandlungen (Van't Hoff) 293. — Dichte u. Wärmeausdehnung d. Lsgg. v. $MgCl_2$ (Bremer) 293. 965. — Kolloide (Wyrouboff) 342. — Fl. Schwe-

feldioxyd als Lösungsmittel (Walden u. Centnerszwer) 343. 556. 1039. — Verdünnungskonstante d. Salzlsgg. (Colson) 344. — Kritische Konstante d. höheren Kohlenwasserstoffe (Guye u. Mallet) 344. — Das Faraday'sche Gesetz und sein Gültigkeitsbereich (Bose) 392. — Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen d. Affinitätskonstante (Hantzsch u. Barth) 393. — Molekulargew. gewisser Salze in Aceton (Jones) 450. — Absorption von Gasen in organ. Lösungsmitteln u. Lsgg. (Levi) 451. — Gleichgew. zwischen sauren und schwerlöslichen Salzen (Magnanini) 451. — Gefrierpunktserniedrigung von wss. Wasserstoffsuperoxyd (Jones, Barnes u. Hyde) 451. — Neue App. f. Laboratorium u. Vortrag (Wislicenus) 513. — Molekulare Oberflächenenergie d. Lsgg. (Pekár) 518. — Radioaktive Körper (Curie) 514. — Schmelzen dissociierender Verbb. (Lidbury) 514. — Gleichgew. d. Systeme Eisenkohlenstoff (Charpy und Grenet) 515. — Verlauf d. Faktors in verdünnten wss. Lsgg. (Smits) 516. — Kritische Konstante u. molekulare Komplexität einiger organ. Verbb. (Guye u. Mallet) 516. — Phosphorsäure u. Erdalkalichloride (Berthelot) 518. — Dampfdrucke im System: W., Aceton u. Phenol (Schreinemakers) 518. 1147. — Ammoniumphosphate u. Magnesiumchlorid (Berthelot) 518. — Chem. Gleichgeww. (Berthelot) 518. — Ammoniumphosphate u. Bariumchloride (Berthelot) 518. — Rkk. zweier Basen auf Phosphorsäure (Berthelot) 518. — Zustand u. Eigenschaften d. Kolloide (Zacharias) 518. — Bildg. unlöslicher Phosphate durch Wechselzers. (Berthelot) 518. — Theorie d. Phosphoreszenz von langer Dauer (de Visser) 553. — Strahlung radioaktiver Körper (Becquerel) 553. — Verschiedene Sorten v. X-Strahlen (Benoist) 553. — Bemerkungen zu Verss. v. Urbasch (Drude) 554. — Physik. Chemie d. Schwefelsäure (Sackur) 554. — Freiwillige Ionisation d. Gase (Wilson) 555. — Chem. Wrkgg. d. Kathodenstrahlen (Schmidt) 555. — Verh. v. Molekularverbb. bei d. Auflsg. (Bodländer und Fittig) 556. — Anw. v. Thomson's Lehre über d. Struktur d. Atoms auf chem. Erscheinungen (Lengfeld) 557. — Löslichkeit v. Gips in wss. Lsgg. gewisser Elektrolyte (Cameron u. Seidell) 558. — Best. d. Molekulargew. (Oddo) 617. 696. — Periodensystem der Elemente (Bilts) 618. 1038. — Reelle Dichte chem. Verbb. (Kanonnikow) 618. — Einfl. d. Temperatur auf d. Benzollsg. (Innes) 620. — Magnetische Rotation v. Ringverbb. (Perkin sen.) 621. 968. — Transportzahl verdünnter Lsgg. (Steele und Denison) 621. 970. — Verb. v. H u. Cl (Mellor u. Anderson) 622. 969. — Gleichgew. zwischen einem festen Körper und seiner gesättigten Lsg. (Lumsden) 622. 969. — Radium (Marckwald) 696. — Kohlenstoffdoppelbindung und Carbonyl (Vorländer) 696. — Natur d. Radikale (Vorländer) 697. — Radioaktivität (Elster u. Geitel) 698. — Anorg. Lösungs- und Ionisierungsmittel (Walden) 699. — Elektroaffinität (Locke) 701. — Auflösungsgeschwindigkeit (Drucker) 701. — Schichtung d. Wasserstoffs (Crookes) 795. — Messung d. kritischen Konstanten (Guye u. Mallet) 795. 1314. — Erwiderung gegen Drude (Urbasch) 796. — Radioaktivität und Elektrontheorie (Crookes) 842. — Physikal. Zustandsänderungen d. Kolloide (Pauli u. Rona) 843. — Gleichgew. im System: Natriumcarbonat, Äthylalkohol und W. (Ketner) 844. — Entwickelung d. Chemie (Clarke) 902. — Katalyse u. deren Anww. (Conroy) 903. — Dynamik d. Nickelkohlenoxyds (Mittasch) 903. — Lösungsvermögen v. Salzlsgg. für Ammoniak (Abegg u. Riesenfeld) 904. — Wertigkeit v. Sauerstoff u. d. Halogenen (Stanley) 905. — Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel (Bruni) 965. — Existenz racemischer Körper in Lsgg. (Bruni u. Padoa) 965. — Explosion durch Hitze (Phipson) 965. — Best. d. Molekulargrößen (Beckmann) 965. — Mögliche Bedeutung d. Änderung d. Atomvolums (Richards) 966. — Lsgg. anorg. Salze in W. (Bilts) 967. — Best. d. Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren (Dawson u. Grant) 1038. 1313. — 9. Jahresber. d. Komitee für d. Atomgeww. (Clarke) 1038. — Komplexität d. Essigsäure in Chloroformlsg. (Dawson) 1039. 1313. — Augenblickliche chem. Rkk. (Kahlenberg) 1039. — Existenz v. Polyjodiden in Nitrobenzollsg. (Dawson und Gawler) 1039. 1313. — Nitrile als Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbest. (Kahlenberg) 1040. — Thermisches Äquivalent d. Dissociation und d. Verdampfung (de Forcrand) 1041. — Löslichkeit v. Calciumcarbonat in wss. Lsgg. gewisser Elektrolyte (Cameron u. Seidell) 1041. — Die Beziehung $\frac{L + S}{T} = \frac{Q}{T'} = K$ (de Forcrand) 1085. — Löslichkeit und Zersetzlichkeit v. Doppelsalzen in W. (Rimbach) 1086. — Zers. d. organischen Halogenverbb. in alkoholischer Lsg. durch Natriumamalgam (Loewenherz) 1146. — Theorie d. chem. Reaktionsgeschwindigkeit (Euler) 1147. — Hinderung chem. Rkk. durch fremde Körper (Young) 1148. — Best. d. Molekulargew.

v. Substanzen im fl. Zustand (Kistjakowski) 1289. — Messungen d. Temperaturen in absolutem Wert (Berthelot) 1289. — Glucose u. Ceriumcarbonate (Job) 1311. — Mechanismus d. katalytischen Jodwirkung bei der Bromsubstitution (Bruner) 1311. — Berechnung d. osmotischen Druckes aus d. elektromotorischen Kräften v. Konzentrationsketten (Godlewski) 1312. — Das Gesetz v. Maxwell $n^2 = K$ für N-haltige Verbb. (Van Aubel) 1313. — Molekulare Leitfähigkeit von NaCl-Lagg. (Lyle u. Hosking) 1313. — Dampfdrucke und Siedepunkte v. gemischten Fll. (Young) 1314. — Korrektion d. Siedepunkte v. Fll. beobachtet zum normalen Drucke (Young) 1314. — Lagg. v. Gasen in Fil. (Wanklyn) 1315. — Kryoskopische Unterss. (Chroustschoff) 1390. — Erzeugung v. Vakuis (Benedict und Manning) 1391. — Atomgewichte (Clarke) 1391. — Spektrendichten und Schmelzpunkte v. Gruppen v. Elementen (Ramage) 1391. — Kochpunkt v. fl. Mischungen (Holley) 1392.

Vorlesungsversuche.

Messende chem. Verss. (Müller) 93. — Vorlesungsthermoskop (Dennstedt) 94. — Neuer Vorlesungsvers. zur Demonstration d. osmotisch. Druckes (Schweitzer) 242. — App. zu Verss. mit Schwefeltrioxyd (Wichelhaus) 294. — Gasvolum. Schul- u. Vorlesungsverss. (Rischbieth) 844. — Vorlesungsverss. (Bodroux) 1191.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Einw. v. Wasserstoff auf d. Sulfide u. Selenide (Pélabon) 741. — Anorgan. Fermente (Mac Intosh) 1041.

Krystallographie.

Krystallformen v. Neodym-, Praseodym- u. Samariumsulfat (Dufet) 452.

Metalloide.

Allgemeines.

Relative Stärke d. Salz- u. Salpetersäure (Bodländer) 397; (Kühling) 702; (Bodländer u. Sackur) 1067.

Sauerstoff.

Ozonbildg. (Ladenburg) 95. — Sauerstoffaktivierung (Baur) 519. — Spez. Volum v. Sauerstoff u. Stickstoff (Dewar) 702. — Darst. v. Sauerstoff (Jaubert) 1086. — Alte u. neue Rkk. d. Ozons (Arnold u. Mentzel) 1149. — Einw. v. H_2O_2 auf Carbonate (Kasanecky) 1268. — Einw. v. H_2O_2 auf Phosphate (Petrenko) 1268. — Einw. v. H_2O_2 auf Salze (Melikow) 1264. — Einw. v. H_2O_2 auf Vanadate (Pissarshewsky) 1392. — Potential d. Ozons (Gräfenberg) 1393.

Luft.

Wasserstoff in der Atmosphäre (Rayleigh) 1042.

Schwefel.

Schwefelsäure- u. Dischwefelsäureanhydrid (Oddo) 11. — Oxydation d. schwefligen zu Dithionsäure durch Metalloxyde (Carpenter) 96. 393. — Zähigkeit d. Schwefels (Malus) 169. — Gasdichtebest. d. Schwefels nach dem Dumas'schen Verfahren (Biltz u. Preuner) 169. — Wirkg. von kolloidalem Platin auf Peroxydschwefelsäure (Price) 558. — Sulfurylfluorid (Moissan u. Lebeau) 1042. — Thionylfluorid (Moissan u. Lebeau) 1042. — Dichte u. Analyse d. Schwefelperfluorids (Moissan u. Lebeau) 1042. — Schwefelperfluorid (Moissan u. Lebeau) 1042. — Darst. v. Sulfamiden aus Ammoniumaminosulfit (Divers u. Ogawa) 1049. 1393. — Blaue und grüne Modifikation des Schwefels (Orloff) 1264. — Überschwefelsäure (Armstrong u. Lowry) 1191.

Selen.

Selenwasserstoff (de Forcrand u. Fonzes-Diacon) 452. — Dampfspannung von Selenwasserstoff (de Forcrand u. Fonzes-Diacon) 519. — Vergleichung d. Eigen-

schaften d. H_2Se mit denen d. H_2S (de Forcrand u. Fonzes-Diacon) 559. — Doppelselenate d. Reihe $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Tutton) 844. — Selen (Meyer) 1042. — Siedepunkt d. Se (Berthelot) 1043. — Atomgew. des Selens (Meyer) 1265.

Tellur.

Atomgew. des Tellurs (Pellini) 11. 970; (Gutbier) 623; (Scott) 1345. — Tellurjodat (v. Sustschinsky) 11. — Allotropie des Tellurs (Beljankin) 169. — Tellursäure (Gutbier) 243. — Tellurtetrachlorid (Lenher) 905.

Chlor.

Bildungswärme d. Chlorhydrats (de Forcrand) 345. — Darst. v. Chlor mittels übermangansaurer Salze (Graebe) 393. — Zus. von Chlorhydrat (de Forcrand) 1265.

Brom.

Methode zur Extraktion d. Broms (Betts) 295.

Jod.

Konversion v. Orthoperjodsäure in Normalperjodsäure (Lambs) 702. — Umsetzung zwischen Ozon u. Jodkaliumlsgg. (Garzarolli-Thurnlackh) 170. — Rk. zwischen Salpetersäure u. Jodwasserstoff (Eckstädt) 243. — Unterjodige Säure (Taylor) 1043.

Stickstoff.

Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrat (Mai) 12. — Arsen als Verunreinigung in Ammoniakflüssigkeit (Gottheil) 170. — Einfl. v. Salzen auf d. Dampfdruck wss. Ammoniaklsgg. (Perman) 345. 1345. — Verbb. d. Stickstoffs (Angeli u. Angelico) 394. — Synthese v. Ammoniak durch Elektrizität (de Hemptinne) 906. — Oxydation v. Nitrit durch Permanganat (Waddell) 1044. — Zers. v. Natriumnitrat durch Schwefelsäure (Volney) 1044. — Kadmiumferrocyanide (Miller) 1044. — Katalyse d. Hydroxylamins u. Hydrazins (Tanatar) 1150. — Herst. v. Nitriten (Matuschek) 1266. — Borsaure Salze d. Hydrazins (Dschawachow) 1393.

Argon.

Ist Argon eine elementare Substanz? (Martin) 345. — Atomgeww. v. Neon, Argon, Krypton u. Xenon (Wilde) 1087.

Phosphor.

Phosphorsuboxyd (Browning) 170. — Löslichkeit d. Dicalciumphosphats (Rindell) 394. — Hydratation d. Metaphosphorsäure (Blake) 452. — Roter Phosphor (Schenck) 559. — Sesquinatriumphosphat (Senderens) 970. — Mononatriumorthophosphat (Giran) 970. — Freie Säure im Superphosphat (Ostersetzer) 1191. — Säuren d. Phosphors (Montemartini u. Egidi) 1345.

Arsen.

Einw. v. Schwefelwasserstoff auf Arsensäure (Mac Cay) 244. — Arsenide der alkalischen Erden (Lebeau) 1045. — Arsensäureanhydrid u. Arsensäurehydrat (Auger) 1346.

Antimon.

Komplexe Verbb. des Antimons (Moritz) 1346.

Kohlenstoff.

Direkte Vereinigung v. Chlor mit Kohlenstoff (v. Bolton) 970. — Vereinigung v. Chlor u. Kohlenstoff (Lorenz) 1087. — Künstl. Graphit (Mühlhäuser) 1150. — Schmelzung d. Kohle (Ludwig) 1394.

Bor.

Vermeintliche Zerlegung des Elementes Bor (Councler) 12. — Borstickstoff (Moeser u. Eidmann) 623. — Derivate d. Überborsäure (Petrenko) 1191.

Kiesel.

Einw. v. höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure (Van Bemmelen) 295. 1045. — Neues Siliciumhydrür (Moissan u. Smiles) 845.

Wasserstoff.

Stellung d. Wasserstoffs im periodischen System (Brauner) 12. — Bildg. eines höheren Wasserstoffoxyds als d. Dioxyd (Ramsay) 13. 171. — Fester Wasserstoff (Dewar) 245. 394. — Zers. von Wasserstoffsuperoxyd durch Licht (D'Arcy) 295. — Existenz höherer Hydroperoxyde (Bach) 396. — Zers. v. H_2O_2 bei höherer Temperatur (Kastle u. Clarke) 453. — Verb. v. Wasserstoff u. Sauerstoff (Baker) 741. 971. — Wasserstoffsuperoxyd (Fawsitt) 797. — Einfacher Apparat zur Demonstration d. Darst. v. Wassergas (Waters) 797. — Molekulargröfse d. fl. W. und das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz (Vaubel) 1346.

Metalle.

Allgemeines.

Zers. d. Alkalimetallchloride (Volney) 13. — Einw. v. Kohlensäure u. Alkalisalzen

auf Metalloxyde (Kühling) 96; (Sackur) 396. — Gesättigte Salzlagg. analoger Reihen (Rossi) 171. — Einw. v. Cuprihydrat auf d. wss. Lagg. v. Metallsalzen (Maihle) 396. 520. 906. — Metallboride (Tucker u. Moody) 396. — Metalldest. u. destillierte Metalle (Kahlbaum, Roth u. Siedler) 519. — Eine antike Vase (Berthelot) 798. 1045. — Doppelsalze d. Jodtrichlorids mit Chloriden zweiwertiger Metalle (Weinland u. Schlegelmilch) 845. — Einw. v. Aluminium auf Salzlagg. u. geschmolzene Salze (Formenti u. Levi) 845. — Alkalische Lagg. v. Metallhydraten (Hantzsch) 1192. — Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron (Rubenbauer) 1193. — Deutung gewisser Modifikationen v. Metallhydraten (Hantzsch) 1194. — Löslichkeit der Metallchlorate (Meusser) 1346.

Kalium.

Kaliumhydrür (Moissan) 397. — Explosion d. Kaliumchlorats durch Hitze (Dupré) 798. — Löslichkeit v. Kaliumhydroxyd in W. (Ferchland) 846.

Natrium.

Heptahydrate d. Natriumsulfats (de Coppet) 397. — Natriumhydrür (Moissan) 397. — Löslichkeit v. Natriumsulfat- u. -chloridgemischen (Seidell) 453. — Ein neues Natriumphosphat (Joulie) 846.

Ammonium.

Ammoniumamalgam (Moissan) 13. — Ammonium (Moissan) 296.

Thallium.

Komplexe Thalliumverbb. (Cushman) 453. — Thalliumverbb. (Thomas) 847. — Thallosulfate (Stortenbeker) 971. — Thalliumcäsiumsulfate (Locke) 1266.

Rubidium.

Phosphate des Rubidiums u. Cäsiums (v. Berg) 246.

Lithium.

Lithiumantimonid (Lebeau) 520. 1045. — Einw. v. Lithiumammonium auf Antimon (Lebeau) 560. — Neue Darst. d. Lithiumantimonids (Lebeau) 1045.

Calcium.

Verbindungsgew. d. Calciums (Hinrichsen) 172. — Eigenschaften d. geschmolzenen Kalkes (Moissan) 560. — Calciumsilicid (Moissan u. Dilthey) 798. 971. — Ammoniumcalciumphosphat (Lasne) 799. — Polyhalogenverbb. d. Erdalkalien (Meyer) 847. — Bildg. v. Calciumcarbid (Rothmund) 1045. — Atomgew. v. Calcium (Richards) 1150. — Bildg. v. Calciumcarbonat (Stocks) 1266.

Barium.

Darst. d. Bariums (Guntz) 14. — Bereitung v. Barium (Stansfield) 247. — Fabrikation löslicher Bariumverbb. aus Baryt im elektrischen Ofen (Jacobs) 971. — Löslichkeit v. Bariumsulfat (Fraps) 1267. — Fabrikation v. Bariumoxyd u. -superoxyd (Heins) 1267.

Strontium.

Strontium u. sein Hydrür (Guntz) 247. — Strontiumhydrür (Gautier) 397. — Einw. von Wasserstoff auf Strontiumamalgam (Guntz) 1151.

Magnesium.

Verb. d. Chlormagnesiums im Flufswasser (Erdmann) 1347.

Aluminium.

Darst. krystallisierter Thonerde im elektrischen Schmelzofen (Gintl) 14. — Verbb. d. Aluminiumchlorids mit Alkalichloriden (Baud) 15. — Verbb. von Thonerde mit Chromsesquioxyd (Duboin) 1151.

Beryllium.

Ein neues flüchtiges Berylliumsalz (Urbain u. Lacombe) 97. — Berylliumverbb. (Lacombe) 1087.

Cer und seltene Metalle.

Stellung d. seltenen Erdmetalle unter den Elementen (Steele) 15. — Peroxyd und Dioxyd d. Praseodyms (Melikow u. Klimenko) 172. — Metalle d. Ceriumgruppe (Behrens) 296. — Einw. v. unterchloriger Säure auf Praseodymdioxyd (Melikow u. Klimenko) 624. — Radioaktives Thor (Hofmann u. Zerban) 624. — Darst. d. Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse (Muthmann, Hofer u. Weiss) 703. — Praseodymchlorid (Matignon) 704. — Abscheidung des Cers aus Gemischen seltener Erden (Meyer u. Koss) 705. — Saure u. basische Sulfate d. Neodyms u. Praseodyms (Matignon) 906. — Trennung d. Thoriums (Metzger) 1046.

— Cerperoxyd (Baur) 1046. — Ceroxalat (Böhm) 1151. — Cerium oxalicum medicinale als Ausgangsmaterial für Darst. d. Ceritelemente (Böhm) 1194. — Ceriumoxycarbid (Sterba) 1347. — Stellung d. seltenen Elemente im periodischen System (Brauner) 1394. — Seltene Erden d. Yttriumgruppe (Dennis u. Dales) 1395.

Chrom.

Alkoholhaltige Chromihalogenverbb. (Koppel) 16. — Einw. des roten Blutlaugensalzes u. löslicher Chlorate auf Chromsalze (Saget) 97. — Chromiake (Pfeiffer) 248. — Chromichlorid (Rohland) 249. — Neue Darst. für Dirhodanatochromsalze (Pfeiffer) 250. — Tetraquodiammin- u. Diacidodiaquodiamminchromsalze (Werner u. Klien) 561. — Krystallisation d. Chromsesquioxyds (Ditte) 624. — Verh. d. Chromsäure gg. Hydroperoxyd (Bach) 799.

Eisen.

Zustand d. Siliciums im Gufseisen (Lebeau) 233. 604. 1267. — Wechselwirkung von Thonerde u. Eisenoxyd bei beginnender Weifsglut (Warth) 297. — Thermoelektrizität d. Stahle u. d. Eisennickels (Belloc) 520. — Oxydation v. Ferrolsgg. durch freien Sauerstoff (Mac Bain) 563. — Ausdehnung des Stahls bei hohen Temperaturen (Charpy u. Grenet) 800. — Krystallisation d. Eisenoxyds (Ditte) 800. — Unters. d. Umwandlung d. Stahle durch d. dilatometrische Methode (Charpy und Grenet) 848. — Krystallisation des Eisens (Osmond und Cartaud) 848. — Eigentümliche Rk. bei Eisen und Stahl (v. Cordier) 1348.

Zink.

Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Zinkoxyd (de Forcrand) 849. — Löslichkeit v. Zinkhydroxyd in Ammoniak u. Ammoniakbasen (Herz) 1046.

Mangan.

Einw. v. Hydroperoxyd auf Permangansäure (Bach) 97.

Kobalt.

Isomeriefälle bei Kobalttetramin (Hofmann und Jenny) 98. — Luteokobaltiaksalze (Klobb) 250.

Uran.

Komplexe Verbb. d. Uransäure (Itzig) 16. — Urano- u. Uranisulfat (Oechsner de Coninck) 849. 1152. — Atomgewicht d. Urans (Aloy) 1046. — Atomgewicht v. Uran (Richards u. Merigold) 1152. 1268. 1348. 1396.

Blei.

Zersetzungsspannung v. geschm. Natriumhydroxyd u. Bleichlorid (Sacher) 17. — Hydroxyde v. Zink u. Blei (Herz) 18. — Radioaktives Blei (Giesel) 398. — Das radioaktive Blei (Hofmann und Wölfl) 706. — Chem. Veränderung durch Eintauchen v. Blei in destilliertes W. (Clowes) 742. — Bleiwismutsulfochloride, -bromide u. -jodide (Ducatte) 1349. — Elektrolytische Abscheidung von Blei (Linn) 1396.

Quecksilber.

Chlorwasserstoffhaltige Sulfate von Hg und Cd (Baskerville) 454. — Doppelsalze des Kadmiums und Quecksilbers (Kohlschütter) 563. — Natur des Merkurijodids in Lösung (Kastle u. Reed) 906. — Zersetzung v. Quecksilberchlorür durch gel. Chloride (Richards u. Archibald) 1153. — Dimerkurammoniumnitrit (Rây) 1268.

Silber.

Einw. v. H_2O_2 auf Silberoxyd (Berthelot) 398. — Vork. v. Tellur in Silberbarren (Vincent) 521. — Silberarsenit (Wanklyn) 1153. — Mischkrystalle v. Silber- u. Natriumchlorat (Foote) 1397.

Kupfer.

Einw. v. Kaliumcyanid auf Kupferrhodanür (Itzig) 398. — Anw. d. Phasenregel auf den Schmelzpunkt von Cu, Ag und Au (Richards) 1397.

Wismut.

Einw. von Wismutoxyd auf verschiedene Metalllsgg. (Aloy) 849. — System Wismutoxyd, Salpetersäure u. W. (Rutten) 1195. — Wismutsulfate (Allan) 1268.

Zinn.

Zinnschwamm u. Zinnkrystall (Pfanhauser jr.) 521.

Germanium.

Germaniumwasserstoff (Voegelen) 1195.

Molybdän.

Phosphormolybdänverbb. (Mawrow) 251. — Die blauen Molybdänoxyde (Bailhache)

251. 707. — Molybdänoxyde (Guichard) 454. 1349. — Analyse d. niederen Molybdänoxyde u. d. metallischen Molybdäns (Friedheim u. Hoffmann) 742.

Wolfram.

Wolfram, Molybdän, Uran u. Titan (Stavenhagen u. Schuchard) 850. — Wolframoxyde (Allen u. Gottschalk) 1397.

Vanad.

Sulfite u. Sulfate d. vierwertigen Vanadins (Koppel und Behrendt) 99. — Vanadin (Smith) 346. — Spez. Wärme u. Atommasse d. Vanadiums (Matignon u. Monnet) 800. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Kaliummetavanadat (Pissarshewsky) 1046.

Niob.

Darst. d. Tantals (Moissan) 521.

Gold.

Verbb. d. Goldes mit Chlor (Meyer) 18. — Einw. v. Selensäure auf Gold (Lenher) 1153. — Natürl. Vork. v. Goldtellurid (Lenher) 1154.

Platin.

Platintetrajodid (Bellucci) 625. — Zus. v. brüchigem Platin (Hartley) 625. — Einw. v. Natriumsuperoxyd auf d. Metalle der Platingruppe (Leidié u. Quennessen) 907.

Iridium.

Künstl. Graphit und Platiniridium als Anodenmaterialien (Foerster) 801. — Widerstandsfähigkeit von Platiniridiumanoden bei der Alkalichloridelektrolyse (Denso) 802.

Ruthenium.

Ruthenverbb. (Howe) 18.

Legierungen.

Legierungen d. Thalliums (Kurnakow u. Puschin) 172. 850. — Schmelztemperaturen d. Natriumkaliumlegierungen (Kurnakow und Puschin) 173. 850. — Zinnaluminiumlegierungen (Guillet) 174. — Legierungen v. Aluminium u. Magnesium (Boudouard) 174. 899. 564. — Legierungen v. Strontium, Zink u. Kadmium (Gautier) 174. — Legierungen v. Gold u. Silber u. anderen Metallen aus egyptischen Gräbern (Berthelot) 899. — Konst. binärer Legierungen (Mathews) 899. 625. — Thermische Unterss. über Zinkaluminium- und Kupferaluminiumlegierungen (Louguinine u. Schukareff) 521. — Legierungen v. Al mit Fe und Mn (Guillet) 522. — Analyse antiker Metallgegenstände (Berthelot) 564. 1047. — Legierungen v. Blei u. Tellur (Fay u. Gillson) 707. — Legierungen v. Antimon u. Tellur (Fay u. Ashley) 708. — Legierungen d. Aluminiums (Campbell und Mathews) 1088. — Fabrikation gewisser Geräte bei d. Egyptern (Colson) 1269. — Legierungen v. Cd mit Ba u. Ca (Gautier) 1349.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Additionsabspaltungsgesetz (Michael) 175. — Pyrogenetische Kontaktrkk. organ. Verbb. (Ipatjew) 175. 972. 973. 1269. — Probleme d. organ. Chemie (Meyer) 298. — Theorie der Partialvalenzen (Erlenmeyer jr.) 1315.

Krystallographie.

Krystallographische Unters. v. Derivv. d. Carbamids (Mez) 20. — Krystallformen organ. Körper (v. Sustschinsky) 21. — Krystallographische Unters. v. Cytisin und Methylcytisin (Van Calker) 21. — Krystallographisch-optische Studien an synthetisch dargestellten Verbb. (Geipel) 850. — Bast'sche Bromhydrate d. Pyridinbetaïns (Dufet) 1398. — Zweifach salzsaurer Erythrit (Dufet) 1398. — (1,4)-Aminonaphtylsulfonat d. Natriums (Dufet) 1398. — p-Aminophenylsulfonat des Natriums (Dufet) 1398. — Basische Chlorhydrate d. Pyridinbetaïns (Dufet) 1398.

I. Aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe.

Derivv. d. primären Nitroisopentans (Mousset) 399. — Ester v. Nitronsäuren und Arylazoaldoxime (Bamberger) 401. — Umlagerung der Nitroparaffine (Bamberger u. Rüst) 401. — Einw. v. Salzsäure auf Arylazoacetaldoxime (Bamberger u. Frei) 403. — Phenylazoäthylidennitronsäureester u. Phenylazoacetaldoxim (Bamberger u. Grob) 408. — Darst. v. Bromoform durch Elektrolyse (Coughlin) 455. — Galizische Erdöle (Zaloziecki u. Frasch) 564. — Einw. v. Kaliumhydrid auf Äthyljodid u. Methylchlorid (Moissan) 708. — Langsame Oxydation d. Methans bei niedrigen Temperaturen (Bone u. Wheeler) 851. 1316. — Neue Synthese d. Methans (Sabatier u. Senderens) 802. — Direkte Hydrogenation d. Oxyde d. Kohlenstoffs in Ggw. verteilter Metalle (Sabatier u. Senderens) 974.

Neue Verbb. d. Methylens (Descudé) 974. — Addition unterchloriger Säure an Propylen (Henry) 1316.

Einw. von Oxydationsmitteln u. Acetylen (Baschiri) 176. — Kondensation d. Acetylenkohlenwasserstoffe mit Estern (Moureu u. Delange) 404. 1316. — Zers. des Acetylens während der Verbrennung (Gaud) 455. — Acetylenkohlenwasserstoffe (Moureu u. Delange) 522. — Einw. d. Salpetersäure auf Acetylen (Testoni u. Mascarelli) 1154.

Alkohole.

Rkk. durch Mg-Amalgam (Meunier) 748. — Nitroaminoalkohole (Franchimont u. Lublin) 975.

Einw. v. Methylalkohol auf Salze schwacher Säuren (Wislicenus u. Stoeber) 626. — Entflammungstemperatur der einwertigen Fettalkohole (Raikow) 1398.

Einw. von Phosphortrithiocyanat auf Alkohol (Dixon) 347. 565. — Verbb. des Alkohols mit d. Chloriden d. Mn u. Co (Bourion) 852. — Eigenschaften von Mischungen niederer Alkohole mit W. (Young u. Fortey) 1317. — Darst. von absolutem Alkohol (Young) 1317. — Eigenschaften von Mischungen niederer Alkohole mit Benzol und mit Benzol u. W. (Young u. Fortey) 1317.

Einw. der normalen Propyl- und Butylalkohole auf ihre Na-Derivv. (Guerbet) 298.

Darst. von Trichlorbutylalkohol (Guédras) 176. — Konst. d. Dibutyl- u. Diönanthylalkohols (Guerbet) 748.

Substitutionsvorgänge in der Fettreihe (Michael) 176. — Gärungsamyl der Alkohole (Bemont) 298. — Vork. v. normalem Butylalkohol in Kornfuselöl (Emmerling) 709. — Trennung der Amylalkohole d. Fuselöles (Marckwald) 1269. — Amylester substituierter Phtalsäuren. (Marckwald) 1270.

Synthese tertiärer Alkohole (Konowaloff) 1271.

Oxydation d. ungesättigten Alkohole durch Kontaktwrkgg. (Trillat) 21. — Fünfatomiger Alkohol aus diallylpropylcarbinol (Marks) 455.

Einw. verdünnter Säuren auf Glykole (Lieben) 852.

Ein dem Pinakon isomerer Glykol aus Aceton (Franke) 455. — 2,5-Hexandiol u. seine Umwandlungsprodd. (Duden u. Lemme) 1047.

Ätherifikation d. phosphorigen Säure durch Glycerin und Glykol (Carré) 100. 1048. — Glyceroarsensäure (Auger) 522. — Einw. von Schwefelsäure auf das aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol zu gewinnende Glycerin (Petschnikoff) 976. — Einw. v. PCl_5 auf Glycerin u. Glykol (Carré) 1048.

Natur d. festen SS. d. Olivenöls (Holde) 177. — Gemischte Glyceride in natürl. Fetten (Holde und Stange) 177. — Einw. überhitzten Wasserdampfes auf Fettsäureglyceride (Klimont) 298. — Sitosterin (Ritter) 748. — Zus. von Oleum cacao (Klimont) 854. — Die Lecithine (Bernard) 854. — Fettsäureglyceride mit doppeltem Schmelzpunkt (Kreis) 1196.

Nitroderivv. d. Arabits u. Rhamnits (Vignon u. Gérin) 456. — Nitromannit und Nitrocellulose (Vignon u. Gérin) 456. — Reduzierende Eigenschaften v. Salpetersäureestern (Vignon und Gérin) 456. — Konst. gewisser organ. Nitrate (Marshall u. Wigner) 627.

Phosphomannitsäure u. Phosphomannitate (Portes u. Prunier) 1318.

Äther und Mineralsäureester.

Ätherexplosionen (v. Neander) 1154; (Kleemann) 1197.

Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen der Alkyle.

Sulfamide u. Sulfanilide der aliphatischen Reihe (Duguet) 854. 976.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Reduktion der primären Dinitrokohlenwasserstoffe mit Aluminiumamalgam (Ponzio) 976. — Aliphatische Nitroderivv. (Mousset) 977.

Affinitätskonstanten von Nitraminen und Isonitraminen (Hantzsch) 522. — Derivv. d. Glucamins (Roux) 565. — Einw. v. halogeniertem Äther auf CS_2-Verbb. sekundärer Amine (Delépine) 977.
Azotate der Fettreihe (Hantzsch und Lehmann) 855.
Darst. v. Methylendiaminderivv. (Kudernatsch) 1088.

P-, As-, Sb- etc. Verbindungen der Alkyle und Metallorganische.

Dioxyisopropylhypophosphorige Säure (Marie) 21. — Dichloracetylphosphid (Evans und Vanderkleed) 709. — Oxyisopropylphosphinsäure (Marie) 1155. — Derivv. der Oxyisopropylphosphinsäure (Marie) 1272.
Kakodylsäure (Siboni) 628. 744. — Alkalimetrische Best. d. Dinatriummethylarsinats (Astruc) 907.
Gemischte Organomagnesiumverbb. (Grignard) 178. — Neue Rkk. der Organometallderivv. (Blaise) 299. 856. — Metallderivv. d. Acetylens (Berthelot) 405. — Einw. v. Zinkäthyl auf Nitro- u. Nitrosoverbb. (Lachmann) 456. — Oxyisopropylhypophosphorsäure (Marie) 565. — Verbb. v. Thalliumchlorid mit organ. Basen (Meyer) 1050. — Quecksilber (Ley u. Schaefer) 1088.

Aldehyde.

Bildg. d. Aldehyde u. Ketone (Krasusky) 628. — Kondensation d. Acetylenkohlenwasserstoffe mit d. Aldehyden (Moureu u. Desmots) 629. 1319. — Kondensation d. Ameisenäther mit d. Acetylenkohlenwasserstoffen (Moureu u. Delange) 1319.
Formaldehyd (Raikow) 710.
Einw. rauchender Schwefelsäure auf Äthyl- u. Propylaldehyde u. Aceton (Delépine) 100. 405. — Paraldol u. zähfl. Acetaldol (Nowak) 457. — Alkoholate d. Bromals (Gabutti) 710. — Dissociation d. Chloralhydrats und Chloralalkoholats in Lsgg. (Bruner) 978.
Mesoxalsäuresemialdehyd (Fenton u. Ryffel) 857. 978. — Fumardialdehydderivv. (Marquis) 1272.
Spaltung der Acetylenaldehyde durch Alkalien (Moureu u. Delange) 1319.

Ketone.

Elektrolytische Darst. der halogenierten Acetone (Richard) 101. — Ungesättigte Dicarbonsäuren aus Ketonen und Bernsteinsäureester (Stobbe) 978. — Kondensation d. Propiophenons mit Bernsteinsäureester (Stobbe u. Niedenzu) 979. — Kondensation d. Äthylmethylketons mit Bernsteinsäureester (Stobbe) 980.
Vermeintliche Bildg. d. Acetolalkohols (Simoncini) 178.
Diaminosulfonal (Manasse) 1088.
Derivv. des Methylnonylketons (Carette) 744.
β-Diketone (Leser) 566.
Einw. v. halogensubstituierten Propionylester auf Na-Acetylaceton (March) 457.
Oxim d. Diacetonamins und 2,4-Diamino-2-Methylpentan (Kohn) 802.

Säuren.

Hydrazide u. Azide organ. Säuren (Curtius) 21. 23. 457. 459. — Hydrazid und Azid der Propionsäure u. d. Isovaleriansäure (Hille) 22. — Hydrazid und Azid der Palmitinsäure (Dellschaft) 23. — Benzoylierung v. Fettsäuren in Ggw. v. Ammoniak (Orton) 25. 178. — Einw. d. höheren aliphatischen Säuren auf neutrale Alkalicarbonate (Klimont) 101. — Halogensubstituierte aliphatische Säuren (Freer) 405. — Darst. der halogensubstituierten Buttersäuren u. d. δ-halogensubstituierten Valeriansäuren (Cloves) 406. — Geschwindigkeit der Esterbildg. und elektrische Leitfähigkeit der α-, β-, γ- und δ-Halogenfettsäuren (Lichty) 407. — Das Hydrazid der α-Thiophencarbonsäure (Thyssen) 457. — Hydrazid der Brenzschleimsäure (Leimbach) 459. — Charakteristik v. Pseudosäuren durch d. Ammoniakrk. (Hantzsch und Dollfus) 522. — Hydrolyse des brenzschleimsauren Urethans (Marquis) 567. — Einw. v. $AlCl_3$ auf Anhydride in Chloroformlsg. (Desfontaines) 567. — Löslichkeit der Calciumsalze der Säuren der Essigsäurereihe (Lumsden) 629. 981. — Einw. v. Phosphorchloriden auf Säuren (Delacre) 1197. — Gegenseitige Einw. v. Säurechloriden u. Formaldehyd (Descudé) 1319.
Neue Synthese d. Ameisensäure (Moissan) 568.
Einw. der Chlor- und Bromessigsäure auf Basen (Schweinberger) 25. — Die braunschwarze Substanz bei der Einw. von $ZnCl_2$ auf Acetanhydrid (Montanari) 178. — Einw. d. Semicarbazids auf das Diacetyl (Diels) 568. — Vinylessigsäure (Fichter u. Sonneborn) 857. — Nitril d. Aminoessigsäure (Klages) 982.
Kondensationsprod. d. Buttersäure (Albo) 178. — Dampfdruck und spez. Volum vom Isopropylisobutyrat (Young und Fortey) 1319.
Ungesättigte γ-Laktone (Thiele) 101. — Konst. d. ungesättigten u. aromatischen Verbb. (Thiele) 101. — Laktone der

Desylessigsäure (Thiele u. Straus) 103. — Angelikalaktone (Thiele, Tischbein u. Lossow) 105. — Δ^1-ungesättigtes Lakton d. Benzoylpropionsäure (Thiele u. Sulzberger) 107. — Ungesättigte Laktone d. Dihydrocornicularsäure (Thiele u. Straus) 108. — Piperylen u. Tropiliden (Thiele) 109. — Darst. d. ungesättigten einbasischen γ-δ-Säuren (Solonina) 629.
Messungen an der α-Äthylidenglutarsäure (Fichter u. Mühlhauser) 569.
Kondensation der Acetylenkohlenwasserstoffe mit Formaldehyden (Moureu und Desmots) 1319.
Spaltung d. Cevadins in alkoholischer Lsg. durch Chlorwasserstoff (Horst) 1155.
Die der Sorbinsäure homologen ungesättigten Säuren mit 2 Doppelbindungen (Doebner) 988.
Trimethylpentanolsäure (Michel und Spitzauer) 461.
Bildg. v. Milchsäure aus Pentosen durch Einw. von Ätzkali (Katsuyama) 710. — Einfl. saurer Oxyde auf d. spez. Drehung v. Milchsäure (Henderson und Prentice) 1272.
Optische aktive β-Hydroxylbuttersäuren (Mac Kenzie) 110.
Einw. v. geschmolzenem Kali auf Dihydroxystearinsäure (Le Sueur) 179.
Isomerisation d. Dimethylcyklopropylcarbinols (Zelinsky) 110. — Methyl-(1)-cyklohexanmalonsäure-(3) und Methyl-(1)-cyklohexanessigsäure-(3) (Zelinsky und Alexandrow) 110. 630. — Einw. v. Äthyltrioxymethylenchlorid auf Natriummalonsäureester (Coops) 408. — Einw. von Ammoniak auf d. Alkylmalonester (Fischer und Dilthey) 745. — Derivv. der Diaminoessigsäure und Diaminomalonsäure (Willstätter) 1089. — Halogenderivate der Malonsäure (Willstätter) 1089.
Synthese d. Dimethylenbernsteinsäure (Sernow) 408. 1273. — Die Bromtrimethylbernsteinsäure und das β-Lakton der Trimethyläpfelsäure (Komppa) 630. — Darst. von Imiden der Bernstein- und Glutarsäure (Bogert u. Eccles) 711.
Abkömmlinge der β-Methylpimelinsäure (Einhorn u. Klages) 26.
Bromierung der Trimethylbernsteinsäure (Bone u. Sprankling) 180. 409.
Konst. d. Tarirsäure (Arnaud) 746. — Dioxy- und Ketotarirsäuren (Arnaud) 858. — Adipinnitril (Henry) 984. — Spaltungsprodd. d. Aminotarirsäuren (Arnaud) 1155.
Anilidocitrakonanil u. seine Abkömmlinge (Fichter u. Preiswerk) 1273.
Glutakonsäureester (Henrich) 1320.
Synthese d. Muconsäure aus Glyoxal und Malonsäure (Doebner) 984. — Diphenyltetrendicarbonsäure (Lanser und Halvorsen) 1155.
Darst. v. Äpfelsäure aus den Stengeln der Rhabarberpflanze (Castoro) 1399.
Synthese von alkylsubstituierten Tricarballylsäuren (Bone und Sprankling) 110. 409.
Optische Drehung von Tartraten in Glycerin (Long) 26. — Einw. v. Ammoniumparamolybdat auf d. spez. Drehung v. Natriumbitartrat (Klason u. Köhler) 111. — Verb. v. Weinsäure mit Formaldehyd (Sternberg) 299. — Einw. v. Formaldehyd auf Citronensäure (Sternberg) 299.
Chlorgalaktonsäure (Ruff u. Franz) 858.
Dehydroschleimsäure (Tollens u. Yoder) 112; (Tollens) 411. — δ-Nitrobrenzschleimsäure (Hill u. White) 907.
Derivv. d. Pyruvylpyruvinsäureesters (Simon) 1320.
Einw. v. Natriummalonester auf Tribromide (Ipatjew u. Swiderski) 27. — Einw. v. Säurechloriden auf d. Natriumacetessigester d. Methyls u. Äthyls (Bongert) 28. — Einw. v. Salpetersäure auf Dimethylacetessigsäuremethylester (Perkin) 28. — Intramolekulare Verschiebung v. Acylgruppen (Wislicenus u. Körber) 29. — Synthesen d. Acetessigesterderivv. (Jovitchitch) 411. — Keton- u. Säurespaltung in d. Acetessigesterreihe (Knoevenagel) 569. — Kondensierte Wrkg. organ. Basen (Knoevenagel u. Speyer) 569. — Das Amid d. Acetessigsäure (Claisen u. Meyer) 570. — Polymerisationsprodd. v. Diazoessigester (Silberrad) 747. — Einw. d. Organomagnesiumverbb. auf β-Ketonsäureester (Grignard) 1197.
Kupferverb. d. Oxalessigesters (Wislicenus u. Endres) 1274.

N-haltige Derivate der Säuren. Amide, Imide, Nitrile, Aminosäuren, Hydrazide etc.

Verseifbarkeit v. Säureamiden u. Säure-Aniliden durch Fermente (Gonnermann) 909. — Trennung d. basischen u. sauren Funktionen in d. Lagg. d. Aminsäuren durch Formaldehyd (Schiff) 1050. — Darst. d. Oxyamidine (Ley) 1156.
Derivv. d. Glykokolls, Alanins u. Leucins (Fischer) 909.
Betaïne (Willstätter) 570. — Darst. v. Betaïn (Stanek) 1050. — Betaïnaurochlorat (Fischer) 1275.
Arginin u. Ornithin (Schulze u. Winterstein) 300. — Abscheidung d. organ. Basen aus d. Phosphorwolframsäureniederschlägen u. Verb. d. Cystins gg. Phosphorwolframsäure (Winterstein) 301.
Aminovaleriansäuren (Slimmer) 574.
Spaltung racemischer Aminosäuren in d.

optisch aktiven Komponenten (Fischer u. Hagenbach) 29. — Synthese eines isomeren Leucins (Etard u. Vila) 412. — Synthese d. α, ε-Diaminocapronsäure (Fischer u. Weigert) 985.
Einw. verdünnter Mineralsäuren auf Aminodimethylakroylsäureäthylester (Bouveault u. Wahl) 251. — Synthese d. ζ-Aminoheptylsäure (Manasse) 1091.
Umwandlung v. Nitroderivv. in Hydroxamsäuren (Ulpiani u. Ferretti) 1198.
Darst. v. Säurenitrilen (Bucherer) 911.
Anhydride d. aliphatischen α-Aminocarbonsäuren (Hoyer) 631.
Rkk. d. Amidoxime (Schiff) 1275.

Kohlehydrate.

Trocknen d. Kohlehydrate u. Best. ihres Krystallwassergehaltes (Schulze) 348. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate in Ggw. v. Ferrosalzen (Morrell u. Crofts) 859. — Einw. d. Enzyme auf Hemicellulosen (Grüfs) 1277.
Isolierung v. Ketosen (Neuberg) 860. — Extraktion d. reduzierenden Zucker (Tanret) 1321.
Die Reservekohlehydrate d. Samens v. Aucuba Japonica L (Champenois) 112.
Derivv. d. Arabinose (Chavanne) 911. — d-Arabinose, d-Arabonsäure u. quantitative Best. d. Arabinose (Neuberg u. Wohlgemuth) 985. — Verh. stereo-isomerer Substanzen im Tierkörper (Neuberg u. Wohlgemuth) 987. — Bestandteile d. Maismarks u. Hollundermarks (Browne jr. u. Tollens) 1157.
Vork. v. Methylpentosan in Naturprodd. (Sollied) 301. — Darst. d. Xylans (Salkowski) 301. — Verh. d. Xylans im Tierkörper (Slowtsoff) 302. — Konst. d. Pankreasproteïdpentose (Neuberg) 1159. — l-Xylensäure (Neuberg) 1160.
Synthetische Verss. mit Acetochlorglucose u. Acetochlorgalaktose (Skraup u. Kremann) 180. — Magnetische Rotation einiger polyhydrischer Alkohole (Perkin sen.) 348. 576. — Glucophosphorsäure (Levene) 912. — Die Acetylderivv. d. beiden Methylglucoside (Van Charante) 988.
Inversion d. Rohrzuckers (v. Lippmann) 30. — Wirkungsgesetz d. Sucrase (Henri) 112. — Rotationsvermögen d. Rohrzuckers in Pyridinlsg. (Wilcox) 181. — Inversion d. Saccharose (Petit) 412. — Spez. Drehung d. Zuckers (Pellat) 576. — Bemerkung zu d. Erwiderung v. Pellat (Schönrock) 803. — Zucker d. Mahwa-Blüten (v. Lippmann) 1160. — Heptacetylchlormilchzucker (Bodart) 803.
Heptacetylmaltosenitrat u. Heptacetyl-β-methylmaltosid (Königs u. Knorr) 302. — Heptacetylchlormaltose (Foerg) 861. — Melibiose (Bau) 524.
Apiose, eine β-Oxymethylerythrose (Vongerichten) 912. — Krystallisierte Stachyose (Schulze) 1399.
Acetylierung v. löslicher Stärke (Pregl) 182. — Quellung u. Lsg. d. Stärke durch Chloralhydrat (Mauch) 1199.
Huminsubstanzen (Sestini) 182.
Cellobiose (Skraup u. König) 183. — Oxycellulosen (Nastjukow) 183. — Einw. v. Benzol auf Cellulose (Nastjukow) 1277.
Konst. d. Chitins (Fränkel u. Kelly) 1092.
Birotation des Chitosamins (Sundwik) 298.

Derivate der Kohlensäure.

Darst. u. Eigenschaften d. Imidodithiokohlensäureäther (Delépine) 412. 576. 577.
Konst. d. Nitrosourethans (Brühl) 988. — Zusammensetzung d. Somnals (Homeyer) 1277.
Die elektrolytische Reduktion v. Nitroharnstoff (Holroyd) 30. 184. — Darst. v. Harnstoff durch Oxydation v. Eiweifs (Jolles) 30. — Bildg. v. Harnstoff bei d. Oxydation physiologischer, stickstoffhaltiger Substanzen (Jolles) 31. — Oxydation stickstoffhaltiger Substanzen (Falta) 577. —
Isomerie d. Hydroxylharnstoffe (Francesconi u. Parrozzani) 31.
Pikrimidothiokohlensäureester (Crocker) 861. 989.
Das Hydrochlorid d. Thiocarbamids (Stevens) 113. 413. — Thiuramdisulfide u. Isothiuramdisulfide (v. Braun) 711. — Senföle u. Sulfoharnstoffe d. Terpentinreihe (v. Braun u. Rumpf) 713.
Kreatin u. Kreatinin (Jolles) 413.
Ionisierungsfähigkeit d. fl. Cyanwasserstoffs (Centnerszwer) 32. — Eigenschaften d. fl. Cyans (Centnerszwer) 32. — Ferriferrocyanid (Matuschek) 349. — Thalliumdoppelcyanide (Fischer u. Benzian) 461. — Darst. eines wasserlöslichen Berliner Blaues (Matuschek) 524. — Zus. d. käuflichen Kaliumcyanids (Moore) 989. — Konst. d. Metallcyanide, abgeleitet v. ihrem synthetischen Verhalten (Wade) 1050.
Vierwertiger Sauerstoff (Browning) 413. — Darst. v. Blausäure im elektrischen Ofen (Hoyermann) 525.
Konst. d. Cyanwasserstoff-, Cyan- u. Cyanursäure (Chattaway u. Wadmore) 525. 804. — Polymerisation d. Cyansäure (Senier u. Walsh) 526. 804. — Cloëz Rk. (Chattaway u. Wadmore) 862. — Thiocyanate u. Isothiocyanate (Wheeler u. Merriam) 1400.
Schwefelcyan, Pseudoschwefelcyan u. ein aus Rhodansalzen erhaltener gelber Farbstoff (Goldberg) 113.

Harnsäure und Derivate.

Rkk. d. Alloxans u. Alloxantins (Agrestini) 631. — Einw. v. Sulfurylchlorid auf Urethan (Ephraim) 713.
Neues Oxydationsprod. d. Harnsäure (Scholtz) 251. — Entstehung d. Harnsäure aus freien Purinbasen (Krüger u. Schmid) 747. — Die wichtigsten Lösungsmittel d. Harnsäure (Vicario) 913.
Caffeïnjodide (Faucon) 1199.
α- u. β-Naphtylbiguanid (Smolka u. Halla) 462.

II. Carbocyklische Verbindungen.

Bildg. v. Substitutionsderivv. (Armstrong u. Horton) 184.

Tri-, Tetra-, Penta-, Heptamethylen.

Dimethylhexamethylen aus Camphersäure (Zelinski u. Lepeschkin) 33. 849. — Phenylcyklohexan u. seine Derivv. (Kursanow) 185. — Trimethyltrimethylene (Zelinsky u. Zelikow) 185. — Einw. d. Organomagnesiumverbb. auf Trioxymethylen (Grignard u. Tissier) 414. — Spaltung v. Phenoaminoheptamethylen in seine optischen Isomeren (Kipping u. Hunter) 862. 1322. — Cyklische Ketotriose u. ihre Überführung in Methyl-o-diketohexamethylen (Harries) 989. — Einw. v. Brom auf Methyltrimethylen (Demjanow) 1277. — Dicyklohexyl (Kursanow) 1278. — Einw. d. Nitroschwefelsäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe (Markownikoff) 1278.
Synthese v. cyklischen tertiären Alkoholen mit Hilfe magnesiumorgan. Verbb. (Zelinsky) 115. — Trimethylencarbinol (Dalle) 913. — Semicyklische 1,5-Diketone (Stobbe) 1160. — Hofmannsche Rk. (Skraup u. Piccoli) 1322.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Kohlenwasserstoffe.

Umwandlung v. Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Zelinsky u. Zelikoff) 185.
Chlordibrom- u. Dichlorbrombenzole (Hurtley) 34. 185. — Reduktion v. Trinitrobenzol u. Trinitrotoluol durch H_2S (Cohen u. Dakin) 115. 414. — Kondensation v. CCl_4 mit Halogenderivv. d. Benzols (Norris u. Green) 468. — Stereochemie d. Benzols (Graebe) 632; (Marckwald) 714. — Derivv. d. 3,4,5-Tribromnitrobenzols (Jackson u. Fiske) 914. — Konfiguration d. Benzolkerns (Vaubel) 990. — Einw. v. Oxydationsmitteln auf Pentachlorphenol (Barral) 1052. — Einw. v. Kupfernitrat auf Benzol (Wasiljeff) 1199.
Darst. u. Nitrierungsverff. v. Derivv. d. Toluol-p-sulfochlorids (Reverdin u. Crépieux) 1200.
Nitro- u. Aminoderivv. d. Xylole (Noelting u. Thesmar) 748.
Konst. d. Chlorhydrine (Tiffeneau) 1092.
Einw. d. Broms auf Durol, Pentamethyl- u. Hexamethylbenzol (v. Korczynski) 804. 1093.
Methoäthenylbenzol (Tiffeneau) 1161. — Symm. u. asymm. Triäthylbenzol (Klages) 1324.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen (Chilesotti) 414. — Elektrolytische Darst. d. Zwischenprodd. d. Farbstofffabrikation (Löb) 915. — Aliphatische Nitrokörper (Biltz) 1201. — Oxydation v. Tetrachloräthylen u. Tetrabromäthylen (Biltz) 1202. — Darst. v. hochsubstituierten Nitroaminobenzolen (Orton) 1325.
Molekulargew. d. Nitrosoaryle (Bamberger u. Rising) 115. — Umwandlungen d. Orthoazidobenzaldehyde in Anthranile (Bamberger u. Demuth) 116. — Konst. d. Anthranils (Bamberger u. Demuth) 116. — Selbstzers. d. Nitrobenzols (Bamberger) 1325. — Synthese d. Paraoxyazoxybenzols (Bamberger u. Bernays) 1326. — Hydroxylierte Azoxybenzole (Bamberger) 1326.
Partielle Hydrolyse d. Triaminomesitylens (Wenzel) 185. — Chlorimide (Tscherniac) 252. — Ein besonderer Fall v. sterischer Hinderung (Börnstein) 252. — Hyposulfite d. aromat. Amine (Wahl) 303. — Acetylierung aromat. Amine (Pawlewski) 414. — Relative Basicitätsdifferenz der beiden Aminogruppen substituierter Diamine (Bülow u. List) 415. 714. — Berichtigung (Pawlewski) 577. — 2-Amino-5,4'-dichlordiphenylamin (Wilberg) 804. — Einfl. d. Substitution auf d. Rk. aromatischer Metadiamine (Morgan) 1279.
Ersatz v. Benzyl durch Methyl in substituierten Stickstoffverbb. (Jones) 34. — Darst. tertiärer Aniline aus ihren Halogenalkylaten (Pinnow) 35. — m-Oxyphenyl-p-tolylamin (Gnehm u. Veillon) 578. — Alkoholamine mit C_4 und C_5 (Tordoir) 716; (Stiénon) 717. — Einw. v. $AlCl_3$ auf d. Nitrate d. Phenylendiamins (Gabutti) 716. — Oxydation d. Methyl- u. Äthylanilins (Bamberger u.

Vuk) 717. — Oxydation d. Methylendianilids (Bamberger u. Tschirner) 717. — Alkylierung v. Phenylazoacetaldoxim (Bamberger u. Frei) 718. — Einw. v. alkoholischem Kali u. v. Formaldehyd auf Nitrosobenzol (Bamberger) 718. — Dissociation bei quartären Ammoniumsalzen (Wedekind) 719. — o-Chlor-p-nitranilin (Cohn) 752. — Einw. v. Formaldehyd auf p-Nitranilin (Meyer und (Stillich) 753. — Oxydation v. Benzylanilin (Hübner) 863. — Nitrochlorbromanilin u. Derivv. (Orton) 863. 1327. — Nitration v. Trihalogenanilinen (Orton) 863. 1326. — Dimethylanilinoxyd (Bamberger u. Rudolf) 915. — Isomere d. Ericabase (Schultz u. Tichomiroff) 990. — Stickstoffchloride enthaltend die Propionylgruppe (Chattaway) 1052. — Einw. v. Bromcyan auf tertiäre Amine (v. Braun u. Schwarz) 1093. — Äthylbenzylanilin (Schultz u. Bosch) 1094. — Methylierung d. o-Nitro-o-toluidins (v. Tatschaloff) 1202. — Methylierung d. p-Nitro-o-toluidins (Staden) 1203. — Methylierung d. o-Nitro-p-toluidins (Haibach) 1203. — — Methylierung d. symmetrischen Nitrotoluidins (Haibach) 1203. — Bildung quaternärer aromatischer Basen (Schliom) 1204.

Einw. v. Natriumhypochlorit auf Benzolsulfoanilid (Cohen u. Thompson) 349. — Silbersalze v. Säureamiden u. Säureimiden (Ley u. Schaefer) 1094. — Stickstoffbromide, welche die Propionylgruppe enthalten (Chattaway) 1327.

Nitration v. s-Trihalogenacetaniliden (Orton) 1053. 1328.

Neue Rk. d. Semicarbazone (Borsche) 303. — Aromatische Polycarbylamine (Kaufler) 463. — Konst. d. Phenylurazols (Acree) 633. — Benzoylbenzylharnstoff, Benzoyl-p-tolylharnstoff (Wheeler und Johnson) 915. — Entschwefelung v. Aryldithiocarbamaten (Heller u. Bauer) 1328.

Konst. v. Phenylurazol (Acree) 633. 721.

Azofarbstoffe aus Methylphenylglycin (Mai) 580.

Bildg. v. Diazoaminen u. Aminoazoverbb. (Morgan) 185. 416. — Ein festes Diazoniumcyanid u. Diazojodide (Euler u. Hantzsch) 805. — Einw. v. unterphosphoriger Säure auf Diazoverbb. (Mai) 416. — Vork. v. Diazoamino-, bezw. Diazooxyverbb. in Azofarbstoffen (Vaubel) 464. — Einw. d. Cyanessigesters auf d. Diazo- u. Tetrazochloride (Favrel) 721 — Aromatische Diazoniumsalze u. ammoniakalische Kupferoxydullsg. (Vorländer u. Meyer) 722. — Angebliche Isomerie d. Diazothiosulfonate (Dybowski u. Hantzsch) 526. — Einw. v. Diazoverbb. auf 2-Acyl-1,3-ketosäureester (Bülow u. Hailer) 805. — Pseudoammoniumbasen u. Derivv. ders. (Hantzsch u. Horn) 864. — Isomerie quaternärer Ammoniumsalze (Hantzsch u. Horn) 865. — Chinoide Diazokörper u. Triazolene (Hantzsch) 866. — Charakteristik von Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wss. Alkohol (Hantzsch u. Voegelen) 867. — Spaltung d. Diazoniumsalze durch Alkohol (Hantzsch) 867. — Einw. von Acidylcyanessigester auf Diazo- u. Tetrazochloride (Favrel) 916. — Einw. v. Alkylcyanessigester auf Diazochlorid (Favrel) 916. — Einw. v. Malonester auf Diazo- u. Tetrazochloride (Favrel) 1204. — Einw. v. substituierten Malonestern auf Diazochloride (Favrel) 1205. — Einw. v. Alkylacetylaceton auf Diazo- u. Tetrazochloride (Favrel) 1205. — Einw. v. Acetylaceton u. seinen Derivv. auf Diazo- u. Tetrazochloride (Favrel) 1205.

Einw. v. Monochloressigsäure auf Oxyazoverbb. (Mai u. Schwabacher) 117. — Azthioniumverbb. (Kehrmann) 253.

Geschichte d. Azofarbstoffe (Schultz) 464. — Azobenzol u. Hydrazobenzol (Freundler u. Béranger) 754. — Einw. d. Sulfide, Sulfite u. Hydrosulfite auf nitrierte Azofarbstoffe (Rosenstiehl u. Suais) 868. — Neues künstl. System d. Azofarbstoffe (Bucherer) 917. — Einw. d. Hydrazobenzols u. seiner Substitutionsprodd. auf Aldehyde (Rassow u. Rülke) 992. — Einw. v. Diazobenzol auf Acetessigäther, Acetessigsäure u. Benzolazoacetessigäther (Bamberger u. Wheelwright) 994. — Derivv. d. p-Aminoazobenzols (Wielezyński) 1161. — Umlagerung v. Hydrazobenzol in Benzidin durch Eisessig (Sachs u. Whittaker) 1205. — Entwickelung d. Orthooxyazofarbstoffe (Sedlaczek) 1280.

Oxydation d. Hydrazoxime (Ponzio) 35. — Reduktion d. Nitroaldehydhydrazone (Bamberger u. Frei) 995. — Einw. v. Hydrazinbasen auf Chinole (Bamberger) 1206. — as-o-Diaminodibenzylhydrazin (Ulmer) 1206.

Elektrolytische Reduktion v. Oximen u. Phenylhydrazonen in schwefelsaurer Lsg. (Tafel u. Pfeffermann) 1207.

As-, Sb-Verbindungen etc. und Phenylmetallverbindungen.

Aromatische Arsenverbb. (Michaelis) 917. — Verbb. d. Antimonpentachlorids mit organ. Säuren (Rosenheim u. Loewenstamm) 928. — Organ. Aluminiumhalogenverbb. mit Sauerstoffverbb. (Kohler) 1291.

Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.

Basische Eigenschaften des Schwefels (Edinger u. Ekeley) 416. — Aromatische Derivv. d. Schwefels (Blanksma) 417.
Einw. d. Salpetersäure auf o-Nitrotoluol-p-sulfamid (Reverdin u. Crépieux) 254. — Derivv. d. Toluol-p-sulfochlorids u. d. o-Nitrotoluol-p-sulfochlorids (Reverdin u. Crépieux) 254. 582. 1053. — In p-Stellung monohalogensubstituierte arylthiosulfonsaure Salze (Troeger u. Hurdelbrink) 581. — p-Nitrobenzolsulfonsäure (Ekbom) 723. — Einw. v. Schwefeldioxyd auf p-Nitrodiazobenzolhydrat (Ekbom) 724.
Merkaptol- u. Sulfonbildg. d. Diketone (Posner) 635. — Einfl. verschiedener Gruppen auf d. Transformation d. aromatischen Sulfide in Sulfone (Blanksma) 418. — Disulfone (Posner) 754. — Schwefelhaltige cyklische Verbb. (Autenrieth u. Hennings) 1095.

Phenole und Phenoläther.

Jodierte Phenole (Brenans) 638. 1330.
Pseudophenole (Auwers) 305; (Stephani) 310. — Nitro- u. Rhodanpseudophenole u. Cyanphenole (Auwers u. Schumann) 307. — Halogenierte Phenole (Richter) 311. — Pseudophenole aus Salicylaldehyd u. Salicylsäure (Auwers u. Huber) 464. — Konst. d. 2-Pseudocumenoltribromids (Auwers u. Anselmino) 465. — Derivv. v. Phenolbromiden (Anselmino) 467. — Konst. d. Oxydationsprodd. halogenierter Pseudophenole (Auwers u. Sigel) 638. — Chinole u. cyklische Nitroketone (Auwers) 642. — Nitroketon u. das Chinol des Dibrom-p-kresols (Auwers) 645. — Cyklische Ketone aus Chloroform und Phenolen (Auwers u. Winternitz) 646. — Einw. v. Brom u. v. Chlor auf Phenole (Zincke) 648. — Einw. von Brom auf Tetrachlor-p-kresol (Zincke u. Wiederhold) 651. — Einw. v. Brom auf p-Kresol (Zincke u. Wiederhold) 652. — Tribrom-as-m-xylenolpseudodibromid (Zincke u. Tripp) 655. — Kondensation v. Phenolen mit Estern ungesättigter SS. (Ruhemann) 757. 998. — Substitutionsderivv. d. Phenole (Richard) 868. — Basische Eigenschaften d. Sauerstoffs (Baeyer u. Villiger) 997. — Ätherifikation d. SS. mit Phenol (Bakunin) 1053.
Abkömmlinge d. Phenyläthers (Häussermann und Schmidt) 35. — Derivv. des Phenyläthers (Cook) 36. — Dinitrocyanphenol-2,4,6,1 (Blanksma) 418. — Tribromphenolbromid (Kastle) 469. — Verh. d. Pikrinsäure gegen siedende Ätzlaugen (Wedekind und Häussermann) 926. — Umwandlung von Pentachlorphenol in Tetrachlorchinon (Barral) 1054. — Bromide v. Propenylverbb. (Pond, Erb u. Ford) 1162.
Kresylpurpurate (Borsche u. Locatelli) 582.
Das symmetrische Trinitroxylenol (Blanksma) 419.
Das 3-Tribromid d. Pseudocumenols (Anselmino) 724.
Ggw. v. Chlorderivv. in d. Dijoddithymolen d. Handels (Cousin) 926.
Einw. v. Salpetersäure auf Trichlor- und Tribromveratrol (Cousin) 583. — Guajakolsulfonsäure (Hähle) 583.
Einw. v. salpetriger S. auf Resorcinmonomethyläther (Henrich u. Rhodius) 1208. — Kondensationsprod. aus Phenylacetylacetophenon u. Resorcin (Bülow u. Grotowsky) 1209. — Darst. v. 4-Isopropyldihydroresorcin (Crossley) 1292.
Purpurogallin (Perkin u. Steven) 1054. — Alkylierung des Pyrogallols (Hirschel) 1331.
Nitrosierung d. Methylphlorglucindimethyläthers (Pollak u. Solomonica) 186.
Carbonsäureester d. Phloroglucine (Herzig u. Wenzel) 1097.

Chinone.

Anlagerung v. Alkoholen an Chinon (Knoevenagel u. Bückel) 187. — Einw. d. Salpetersäure auf Chinon (Sestini) 1332.
Rkk. d. Dihalogenthymochinons (Böters) 1210.

Alkohole.

Ätherifizierung v. Carbinolen durch Alkohole (Fischer u. Weiss) 471.
Allylmethylphenylcarbinol (Arbusoff) 254. — Allylmethylbutylcarbinole mit normalem u. sekundärem Butylradikal (Talieff) 254.

Aldehyde.

Dialdehyde, die durch Einw. v. Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen (Rogow) 118. — Verbb. v. aromatischen Aldehyden u. d. Estern aromatischer SS. mit Orthophosphorsäure u. ihren Alkylestern (Raikow u. Schtarbanow) 311. — Kondensation v. Aldehyden mit Methyl- u. Äthylamin (Andree) 656. — Kondensationsrk. zwischen aromatischen Aldehyden u. Aminen (Dimroth u. Zoeppritz) 869. — Neue Darst. v. Nitrobenzaldehyden (Sachs u. Kempf) 999. — Kondensationsprodd. aus aromatischen Aldehyden u. Malonitril (Walter) 1055. — Einw. fester Alkalien auf d. aromatischen Aldehyde (Raikow u. Raschtanow) 1212. — Acetalbildung mit Oxysäurenitrilen (Stollé) 1292.

Einw. v. Methyldiamino-(2,6)-azobenzol auf Benzaldehyd (Perucchetti) 349. — Kondensation v. Äthylmethylketon mit Benzaldehyd (Harries u. Müller) 870. — Oxydation d. p-Oxybenzaldehydphenylhydrazons u. einiger Derivv. zu α-Diketonosazonen (Biltz u. Amme) 926. — Luftoxydationsverss. mit d. Phenylhydrazonen d. m-Oxybenzaldehyds u. v. Derivaten (Biltz u. Kammann) 928. — o-p-Dinitrobenzaldehyd (Cohn u. Friedländer) 1101. — p-Chlorbenzaldehyd (v. Walther u. Raetze) 1213.
Kondensation v. Zimmtaldehyd u. Isobutyraldehyd (Michel u. Spitzauer) 471.
Einw. d. salpetrigen S. u. d. Salpetersäure auf Mesityloxydoxim (Harries) 188.
Chlorierung d. m-Oxybenzaldehyds (Biltz u. Kammann) 189. — Neue Synthese aromatischer Oxyaldehyde (Dimroth u. Zoeppritz) 871.

Ketone.

Kondensation aromatischer Ketone (Sorge) 929.
α-Oxybenzylidenacetophenon (Pond, York u. Moore) 37. — Nitro- u. Aminoacetophenon (Camps) 472. — m-Dinitroacetophenon u. seine Derivv. (Berend u. Heymann) 1217.
Formazylphenylketon (Bamberger u. Witter) 1001.
Neue Kondensationsrkk. d. Diketone (Posner) 191. — Einw. v. Semicarbazid auf Benzil (Biltz u. Arnd) 584.

Säuren.

Benzoylacetyl- u. Diacetylperoxyd (Freer u. Novy) 930. — Desmotropie zwischen Acetyl- u. Oxyvinylgruppen (Widman) 1002.
Bildg. v. Azobenzoësäuren (Maier) 193. — Einw. v. Paraldehyd auf o-Nitrosobenzoësäure (Ciamician u. Silber) 932. — Löslichkeit d. benzoësauren Silbers (Liebermann) 932. — Chloraminobenzoësäure (Holleman) 1003.
Elektrolytische Oxydation v. p-Toluylsäure (Labhardt u. Zechoche) 808. — Hexahydro-o-tolylsäure (Goldschmidt) 1163.
α-Phenylglutarsäure u. γ-δ-Diphenylallylessigsäure (Fichter u. Merckens) 254.
Die Kolbe'sche Rk. zur Darst. aromatischer Oxysäuren (Oddo u. Mameli) 312.
Chlorbrom-3-oxybenzoësäure (Martini) 38. — Isosalicylsäure (v. Meyer) 1217.
Derivv. d. β-Kresotinsäure (Fortner) 193. — p-Tolyloxypyvalinsäure (Zeltner) 1293.
Einw. v. Brom auf Methyl- u. Äthyläther d. Gallussäure (Guarnieri) 38. — Methyläther d. Gallussäure (Massara) 88. — Derivv. d. Gallussäure (Power u. Shedden) 194. 419. — Salicylat u. Gallat d. Wismuts (Thibault) 584.
Einw. v. Gerbsäure auf Brechweinstein (Ljubawin) 195. — Chinarot u. Chinagerbsäure (Kühl) 473.
Umwandlungsprodd. aus d. beiden Nitrophtalsäuren (Onnertz) 39. — Derivv. d. Nitrophtalsäuren (Seidel) 313. — Derivv. d. 3-Nitrophtalsäure (Kahn) 585.
Tyrosin u. Tyrosinase (Borgnino) 1055.

Säureamide, -imide, -nitrile, -amidine und -hydrazide etc.

Synthese von Iminoestern (Lander) 1055. 1383.
Umlagerung v. Iminoäthern in Säureamide (Wislicenus u. Körber) 419.

Aminosäuren.

Anilinomalonsäureester u. dessen Derivv. (Conrad u. Reinbach) 657.
Anthranil (Buhlmann u. Einhorn) 40. — Reduktion d. m-Aminobenzoësäure (Bauer u. Einhorn) 350. — Einw. v. Formaldehyd in salzsaurer Lsg. auf o-Aminobenzoësäure (Goldschmidt) 809. — Chlor-m-phenylendiamincarbonsäure (Cohn) 1293.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Die bei Hübl's Rk. gebildete freie Säure (Ingle) 1401.

Phenole u. Phenoläther.

Oxydation d. Anethols u. analoger Verbb. (Bougault) 1056.
Bromide d. Eugenols u. Isoeugenols (Auwers u. Müller) 473.

Ketone.

Dibenzalaceton u. Triphenylmethan (Baeyer u. Villiger) 1004.

Säuren.

Erzeugung optischaktiver Verbb. aus inaktiven Substanzen (Cohen u. Whiteley) 195.
Rk. v. Aceton gegen Nitroopiansäure (Book) 1217.
Trennung d. Phenylparakonsäure in ihre optischaktiven Komponenten (Kreutz) 1006.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Synthesen unter Einw. v. Zinkchlorid in d. hydroaromatischen Reihe (Kondakow) 1218.
Substituierte Dihydrobenzole (Crossley u. Le Sueur) 195.
$\Delta^{1,3}$-Dihydrotoluol u. eine Modifikation d. Wagner'schen Oxydationsregel (Harries) 1007.

Ketone.

β-Methylcyklohexanonderivv. (Tétry) 1221.

Terpene, Campher und Harze.

Terpene.

Neuer Beweis für d. Konst. d. künstlichen Methylheptenons (Harries) 1009. — Succindialdehyd (Harries) 1010. — Cyklopentanolessigsäureester (Wallach u. Speransky) 1293. — Neue Synthesen in d. Terpenreihe (Wallach) 1293. — Neue isomere cyklische Ketone der Formel $C_9H_{14}O$ und $C_9H_{16}O$ (Wallach u. Rahn) 1294. — Phellandren (Wallach u. Böcker) 1295. — Trimethylhexenon, $C_9H_{14}O$ (Wallach u. Scheunert) 1295. — Bildg. v. s-Betainen (Wallach) 1295. — Pulegen (Wallach u. Colman) 1295.
Klassifikation d. Sesquiterpene (Schreiner u. Kremers) 41. — Konst. d. Limettins (Tilden u. Burrows) 118. 1333.
Isoprensäure (Ipatjew) 42.
Camphen- u. Campherfrage (Semmler) 932.
Einw. d. krystallisierten Arsensäure auf Pinen (Genvresse) 659. 1296.
Sesquiterpene d. Eucalyptusöle (Smith) 351.

Alkohole.

Veränderung d. Rotationsvermögens in d. Estern d. Linksborneols (Minguin u. de Bollemont) 872.
Best. d. Gemenge v. Terpenalkoholen und deren Äther (Darzens u. Armingeat) 255.

Aldehyde und Ketone.

Oxydation des Menthons, Pulegons und β-Methylhexanons (Speransky) 1221. — Kondensation des Bromessigäthers mit Pentanon und β-Methylpentanon (Speransky) 1222.
Synthese d. Campherringes (Zelinsky) 42. — Einw. v. Cyanchlorid auf Natriumcampher (Duval) 42. — Derivate des β-Bromcamphers (Armstrong u. Lowry) 119. — β-Bromcampher (Forster) 196; (Armstrong u. Lowry) 196. — Stereoisomere Halogenderivate d. α-Benzoylcamphers 852. 585. — Konstitution der aus α-Dibromcamphan erhaltenen Säuren (Lapworth und Lenton) 420. — Wanderung der Methylgruppe im Molekül d. Camphers (Blaise u. Blanc) 585. — Überführung v. 1-Hydroxycamphen in β-Halogenderivate d. Camphers (Forster) 659. 809. — m-Nitrobenzoylcampher (Forster u. Micklethwait) 878. 1011. — Derivate v. α-Aminocampheroxim (Lapworth u. Harvey) 1057. 1334. — Benzylidencampheroxim (Forster) 1296.

Amine.

Umlagerung u. Oxydation d. Fenchimins durch Luftsauerstoff (Mahla) 42.

Säuren.

Borneol- u. Mentholglykuronsäure (Bonanni) 255. — Campholen- u Nitrocampholensäure (Béhal) 1334.
Einw. v. $AlCl_3$ auf Camphersäureanhydrid (Perkin jr. u. Yates) 196. — Isomere Dehydrocamphersäuren, Lauronolsäuren u. Dihydrolaurolaktone (Bredt, Houben Levy) 1102.
α-α-Dimethylglutakonsäure u. Synthese v. Isocamphoronsäure (Perkin jr.) 809.
Pulegensäure (Bouveault u. Tétry) 1228.

Ätherische Öle.

Spez. Gew. u. Ausdehnungskoëffizienten d. flüchtigen Öle (Schreiner u. Downer) 43. — Bestandteile d. äther. Öles von Asarum Canadense (Power u. Lees) 119. 420. — Algerisches Rautenöl (v. Soden u. Henle) 256. — Entwickelung d. Jasminriechstoffes (Hesse) 813. — Die Lemonölindustrie (Burgess u. Child) 852. — Best. von Anthranilsäuremethylester (Erdmann) 421. — Jasminblütenöl (Erdmann) 421. — Neuer Bestandteil im deutschen Salbeiöl (Seyler) 586. — Ylang-Ylangöl (Darzens) 586. — Cedröl (Burgess) 725. — Analyse d. Poleyöls (Tétry) 933. — Ätherische Öle (Schimmel & Co.) 1058; (Haensel) 1163. — Orangenblütenöl (Theulier) 1060. — Bestandteile des Galgantöles (Schindelmeiser) 1168. — Perubalsam (Bilts) 1402.

Harze.

Colophonium (Fahrion) 120. 121. 526. — Verh. des Rohkautschuks gegen konz. Salpetersäure (Ditmar) 1103. — Harz v.

Dammara orientalis (Tschirch u. Koch) 1223.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Biphenylderivate (Ullmann u. Forgan) 44; (Börnstein) 199. — o-Diphenol (Diels u. Bibergeil) 586. — Verbb. d. Natriumtetrasoditolylsulfits mit aromat. Aminen und Phenolen und ihre Umwandlung in Azofarbstoffe (Seyewetz u. Biot) 1335.
Cis- und trans-Dibenzoyläthylen (Paal u. Schulze) 421.
Darst. d. Desoxybenzoins (Stobbe) 810. — Darst. d. s-o-p-Dinitrodiphenylmethans (Schorlemmer) 1349. — Darst. d. o-Nitrobenzophenons (v. Tatschaloff) 1350. — s-o-p-Dioxydiphenylmethan (Wagner) 1350. — s-Di-o-dinitrodiphenylmethan (Schnitzspahn) 1351. — Di-o-dinitrodiphenylmethan u. Di-o-dinitrobenzophenon (Bertram) 1352.
Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs u. die Konst. d. sog. Triphenylmethyls (Kehrmann u. Wentzel) 44. — Darst. von Triphenylmethan (Norris u. Mac Leod) 475. — Zwei Berichtigungen (Kehrmann) 587.
Chlorobenzoat u. Dibenzoat d. Methylens (Descudé) 256.
Wirkg. d. Chlorwasserstoffs auf Biphenylparazophenylen (Bandrowski u. Prokopeczko) 526.

Alkohole.

Kondensationsprodd. d. Tetramethyldiaminobenzhydrols mit primären aromatischen Aminen (Guyot u. Granderye) 878. — Reduktion von Orthonitroazofarbstoffen (Rosenstiehl u. Suais) 874.
Synthesen arylierter Leukauramine (Möhlau u. Heinze) 587. — Neue Rkk. der Leukauramine (Möhlau, Heinze u. Zimmermann) 588.
Schwefelhaltige Derivate des Benzoins (Posner) 660. — Homologe d. Desoxybenzoins (Strzelecka) 1011.
Salze d. Fluorans (Hewitt u. Tervet) 1296.

Aldehyde und Ketone.

Symmetr. Dimethyldiaminodi-o-tolylketon (Gnehm und Wright) 811. — s-o-p-Diaminobenzophenon (Benöhr) 1350.
Die beiden stereoisomeren Benzaldesoxybenzoine (Stobbe u. Niedenzu) 199. — Verseifung d. Tribenzoins (Balbiano) 1224.
Isomere Additionsprodd. v. Dibenzylketon u. Desoxybenzoin mit Benzal-p-toluidin (Francis) 874. 1011.
Cotoin (Pollak) 200.

Säuren.

Kondensation v. Diphensäureanhydrid mit Benzol (Goetz) 875.
Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Tetrachlor-o-benzoylbenzoësäure (Tétry) 934.
Intramolekulare Atomverschiebungen bei d. aromatischen Diketonen (Montagne) 1012. — Intramolekulare Atomverschiebungen bei d. aromatischen Glykolen (Montagne) 1014.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

d-Methylhydrindon (Kipping) 661. — Umwandlung v. Methylbenzylessigsäure in ihre optischen Isomeren (Kipping) 661. — Umwandlung v. Trimethylhydrindoniumhydroxyd in seine optisch-aktiven Komponenten (Kipping) 661. 811. — Optisch-aktive Methylbenzylessigsäure (Lapworth u. Lenton) 662. — Dimethylindene des Teers (Boes) 811.

Naphtalingruppe.

Ringbildungen aus peri-Derivv. d. Naphtalins (Noelting) 353.
Derivv. d. p-Tolyl-α-naphtylamins (Gnehm u. Rübel) 256. — Einw. v. Methylenjodid auf Aryl- u. Naphtylamine (Senier u. Goodwin) 527. 811. — α-Naphtylaminderivv. (Fussgänger) 876.
Beziehung zwischen der Substitution und Konst. v. Benzolazo-α-naphtol (Hewitt u. Auld) 353. 589.
Ein isomeres Naphtazarin (Friedländer u. Silberstein) 934. — Sprengung d. Moleküls mit Brom (Fosse) 1296.
Tribrom- und Trijoddinaphtoxanthonium (Fosse) 475.
Naphtaldehydsäure (Zink) 201. — Synthese d. α-Napthoësäure u. des Naphtalins (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 589. — α-Naphtochromon (v. Kostanecki und Froemsdorff) 812. — 1,3-Dioxychromon (v. Kostanecki u. de Ruyter de Wildt) 812. — Synthese des 3-Oxy-β-benzylchromons (Hannach und v. Kostanecki) 813. — Naphtalsäure und Naphtalimide (Francesconi u. Recchi) 877.
Reduktionsprodukte der Nitronaphtaline (Wacker) 935.
Vermeintliches Binaphtylenglykol (Fosse) 936.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

Phenanthrenderivate (Pschorr) 201.

Ein Nitrat d. Phenanthrenchinons (Kehrmann u. Mattisson) 590.
Fluorenoxalester (Wislicenus u. Densch) 813.
Hydroxylamino- u. Nitroscoanthrachinone (Wacker) 725.
Derivate d. α-Aminoalizarins (Schultz u. Erber) 815.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Brasilin (Bollins, v. Kostanecki u. Tambor) 1355.

Glucoside.

Die isomeren Acetohalogenderivate der Zucker u. die Synthese d. Glucoside (Fischer u. Armstrong) 758. — Ononin (v. Hemmelmayr) 1103.
Robinin, Violaquercetin, Myrticolorin und Osyritrin (Perkin) 877. 1356. — Rhamnazin u. Rhamnetin (Perkin u. Allison) 1014. — Saponarin (Barger) 1060.

Bitterstoffe.

Artemisin (Horst) 877. — Gelbes Santonin (Montemartini) 1405.
Konst. d. Photosantonsäure u. Isophotosantonsäure (Francesconi u. Venditti) 1402.

Farbstoffe, natürliche.

α-Äthylluteolin (v. Kostanecki u. Rózycki) 45. — Artemisin (Freund u. Mai) 45. 3,3',4'-Trioxyflavon (v. Kostanecki und Rózycki) 46. — Brasilin u. Hämatoxylin (Gilbody, Perkin jr. u. Yates) 203; (Perkin jr.) 354. 816; (Herzig u. Pollak) 1105. — Myricetin (Perkin) 528. 815. — Brasilsäure u. Konst. d. Brasilins (Perkin jr.) 816. — Quercetagetin (Perkin) 1060. — Brasilin (v. Kostanecki u. Lampe) 1353. — Farbstoff d. Blüten v. Delphinium consolida (Perkin u. Wilkinson) 1356. — Indoxylbildg. aus Phenolglycin-o-carbonsäure (Vorländer) 1361. — N-Alkylderivv. der Phenylglycin-o-carbonsäure (Vorländer u. Mumme) 1363. — Krystallisiertes Indoxyl (Vorländer u. Drescher) 1364.

III. Heterocyklische Verbb.

Mehrgliedrige heterocyklische Verbb. (Kötz u. Sevin) 258.

Furfurangruppe.

Furan- u. Pyrrolgruppe (Feist) 1225. 1226. 1228.
Nitrierung des Furfurans (Marquis) 1106.
Diacetylbenzoyläthan und Acetylmethylphenylfurfuran (March) 1164.
Einw. v. Methyl- u. Äthylamin auf Furfurol u. Cuminol (Schwabbauer) 662.

Pyrrolgruppe.

Kondensation v. Pyrrolen u. Pyrrolcarbonsäureestern mit aromatischen Aldehyden (Feist) 1357.
Verwandlung d. Pyrrols in Pyrrolin (Ciamician) 204. — Bildg. d. Pyrrole (Pictet u. Steinmann) 1297.
Hydrazide der α-Pyrrolsäure u. α-Indolmonocarbonsäure (Piccinini u. Salmoni) 1229.
Bildung d. Pyrrolidinringes (Willstätter u. Ettlinger) 590. — Pyrro-α-β'-diazolderivate (Wheeler u. Beardsley) 1298. — Acylthioharn- und Acylpseudothioharnstoffe (Wheeler) 1300.

Benzofuran- oder Cumarongruppe.

Bimolekulares Cumaron (Boes) 355. — Aufspaltung des Cumarons mittels alkoholischen Kalis (Stoermer u. Kahlert 1358. — 1- u. 2-Bromcumaron (Stoermer und Kahlert) 1359. — 1-Nitrocumaron und Umlagerung desselben (Stoermer und Kahlert) 1360.
Naphtofuran d. Teers (Boes) 1356.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Neue Benzopyranolderivv. aus Benzoylacetaldehyd u. mehrwertigen Phenolen (Bülow u. von Sicherer) 121. — Dioxyderivv. des 2,4-Diphenyl-[1,4-benzopyranols] (Bülow u. v. Sicherer) 122. — Ein weiteres Vork. d. Indoles (Boes) 663.
Monoxybenzalbromindanon (Miniat) 590.
Isatin (Buraczewski und Marchlewski) 204. — Methylderivv. des Indigos (Kuhara und Chikoshige) 476. — Indigotin (Maillard) 759. — Indigblau und Indigrot (Vaubel) 936. — Indigo (Binz) 1301.

Dibenzopyrrol oder Carbazol.

Azole.

Pyrazolderivv. (Buchner und v. d. Heide) 428. — 5(3)-Pyrazolcarbonsäure aus 5(3)-Phenylpyrazol (Buchner u. Hachumian) 424. — Phenylacetylen und Diazoessigsäureester (Buchner und Lehmann) 424. — 4-Pyrazolcarbonsäure aus 4-Phenylpyrazol (Behaghel u. Buchner) 424.
Synthese von Pyrazolen aus 1,3-Diketonen und Diazoessigester (Klages) 1364.
Thio- und Selenoantipyrin (Michaelis) 668. — Ketopyrazolone (Sachs u. Barschall) 1230. — Neue Synthese d. Methylrubazonsäure (Pröscher) 1230.
Aminolophine (Troeger) 260.

Benzimidazole (Fischer und Rigaud) 261. 1061.
Formel des Triazols (Pellizzari) 426. 668. 1164. — Tetrazolin (Ruhemann u. Stapleton 668. 817. — Voswinckel's Triazanderivv. (Bamberger) 726. — Derivv. d. Triazans (Voswinckel) 726. 817. — Synthese v. Derivv. d. 1,2,3-Triazols (Dimroth) 877. — Konst. d. Phenylurazols (Busch) 879. — Umlagerungen in der Urazolreihe (Busch) 880. — Isomerie d. o-Triazolverbb. (Dimroth) 881. — Konst. der Urazole (Busch) 1230. — Methylbestimmung nach Herzig u. Meyer (Busch) 1231.

Pyrone.

Doppelverbb. der Oxime der Tetrahydropyronreihe (Posniakoff) 205. — Basische Eigenschaften des Sauerstoffs (Walden) 263. — Sauerstoffbasen (Walker) 314; (Bredig) 426. — Derivv. d. 1,2-Pyrons od. Cumalins aus Pyrazolinen (Buchner u. Schröder) 759. — Vierwertiger Sauerstoff (Sackur) 1107.
Tautomerie d. Pyromekonsäure (Peratoner) 1108.
Pyromekonäthylätl.er (Oliveri-Tortorici) 936.
Transformation von Derivaten der Mekonsäure in Oxypyridin (Peratoner) 1365.
Synthese v. Oxyflavonolen (v. Kostanecki und Tambor) 1366.
Oxoniumsalze (Hewitt) 46. — Umwandlung der beiden Xanthydrole in Xanthene (Fosse) 123. — Xanthone aus 2,3-Oxynaphtoësäure (Strohbach) 314. — Basische Eigenschaften und Tetravalenz des Sauerstoffs in der Xanthenreihe 314. — Naphtakridone u. Naphtakridine (Strohbach) 315. — 2-Chlor-3-naphtoësäure (Strohbach) 317. — Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf d. Methylendi-β-oxynaphtoësäure (Strohbach) 317.

Pyridingruppe.

Synthese von Pyrindenderivv. (Bittner) 1164.
Gemischte Methylenverbb. (Errera) 47. 426. — Desmotropiefrage in d. Pyridinreihe (Errera) 47. 882. — Wrkg. d. Halogene oder des Bromcyanessigesters auf Natriumcyanessigester(Errera u. Perciabosco) 48. 882. — α- u. γ-Benzoylpyridin und deren Derivv. (Tschitschibabin) 206. — Einw. der pyridinen Basen auf tetrahalogenierte Chinone (Imbert) 206. — Pyridoylessigester (Pinner) 207. — Eisenchlorürpyridin (Pfeiffer) 264. — Derivv. des Pyrimidins (Emery) 264. — Cyanhydroxypyridinderivv. von Diacetonitril (Moir) 426. — Einw. von Acetylchlorid Benzoylchlorid und Äthylidenmilchsäure auf Pyridincholin (Litterscheid) 477. — Verbb. des Pyridins mit Kupferrhodanid u. Kupferrhodanür (Litterscheid) 477. — Basen im schottischen Schieferöl (Garrett und Smythe) 761. 1014. — Verbb. von Thalliumchlorid mit organ. Basen (Rens) 937. — Pyridinverbb. (Hayes) 1165. — Einw. von Benzylchlorid und -jodid auf Pyridin (Tschitschibabin) 1301. — Einw. von Triphenylbrommethan auf Pyridin (Tschitschibabin) 1301. — Einwirkung von Diphenylbrommethan auf Pyridin (Tschitschibabin) 1301.
Ketonrkk. des γ-Lutidons (Petrenko-Kritschenko und Mosseschwili) 124. — Isochino-β-pyridin (Marckwald u. Dettmer) 591. — Kondensation von Formaldehyd mit α-Pikolin und mit α-Äthylpyridin (Königs und Happe) 1109. — Kondensation der γ-Methyl-β-äthylpyridins mit Formaldehyd (Königs) 1110. — Abkömmlinge d. α-Pikolins (Feist) 1232.
p-Nitrophenyl-α-pikolylalkin und einige seiner Derivv. (Knick) 1015.
Dioxycinchomeronsäureester (Ruhemann) 265. — Abkömmlinge der Cinchomeronsäure (Gabriel u. Colman) 1111. — Umlagerung von Cinchomeronmethylestersäure im Apophyllensäure (Kirpal) 1367. — Cinchomeron- und Apophyllensäure (Kaas) 1368. —
Kondensation des α'-Phenyl-α-methylpyridins mit Aldehyden (Thorausch) 668. — Cyklische quartäre Ammoniumsalze (Wedekind) 428. — α- u. β-Eucaïn (Parsons) 478. — Doppeldissociation (Wedekind und Oechslen) 937. — Methylendipiperidin (Schmidt und Köhler) 1233.

Chinolingruppe.

Tertiäre u. quaternäre Tetrahydroisochinolinbasen (Wedekind u. Oechslen) 210. — Kondensationen von Formaldehyd mit Verbb. der Chinolin- und Pyridinreihe (Königs) 318. — Kondensation von β-Methylchinaldin und von Chinaldin-β-carbonsäure mit Formaldehyd (Königs und Stockhausen) 319. — Kondensationen v. Formaldehyd mit α-Äthylchinolin u. mit α-Äthyl-β-methylchinolin (Königs und Bischkopff) 439. — Kondensationsprodd. d. Homonikotinsäure mit Formaldehyd und mit Acetaldehyd (Königs) 320. — Neue Verbb. des Wismuttrichlorids u. Wismuttrijodids (Vanino und Hauser) 726. — Nitrochinolone und Nitrocarbostyrile (Decker) 1233. — Bromderivate des Chinophtalons (Eibner und Merkel) 1369.
Synthese v. α- u. γ-Oxychinolinen (Camps) 818. — o-Chinolinaldehyd (Howitz) 1063.

Akridin (Edinger und Arnold) 124. — Diaminoakridiniumverbb. (Ullmann u. Marié) 322. — 3'-Dimethylamino-1,2-naphtakridin (Ullmann u. Marié) 323. — Phenylakridinderivv. (Ullmann, Racovitza und Rozenband) 592. — 3'-Alkylamino-9-phenyl-1,2-naphtakridine (Ullmann, Rozenband, Mühlhauser und Grether) 598.

Pflanzenalkaloide.

Perforation der Alkaloide aus alkalischen Fll. (Springer) 528. — Konst. des Pilocarpins (Jowett) 50. 211. — Neue Synthese d. α-Äthyltricarballylsäure (Jowett) 51. 211. — Ibogin (Haller und Heckel) 126. — Oxycinchotin (Widmar) 211. — Beziehungen d. Canadins zum Berberin (Gadamer) 265. — Hyoscin u. Atroscin (Gadamer) 266. — Tropinsäuren (Gadamer) 266.

Spontane Umwandlung d. Atroscin-Hesse in i-Scopolamin-Schmidt (Kunz-Krause) 267. — Spaltung d. Cocaïnhydrochlorids in alkoholischer Lsg. durch Chlorwasserstoff (Horst) 355. — Corydalin (Dobbie und Lauder) 356. 596. — Beziehung d. Corydalins zum Berberin (Dobbie und Lauder) 358. 596. — Chemie d. Stylophorum diphyllum (Schlotterbeck und Watkins) 429. 727. — Pilocarpin (Pinner und Schwarz) 431. — Laudanin (Hesse) 479. — Oxydation von α-i-Cinchonin (Skraup u. Zwerger) 479. — Physikal. Eigenschaften von α- und β-i-Cinchonin (Skraup) 480. — Cinchonifin, Cinchotin und Cinchonin (Skraup) 480. — Widerstandsfähigkeit d. Pflanzenalkaloide gg. Fäulnis (Panzer) 529. — Corydalisalkaloide (Gadamer) 529. 819. — Ecgonin (Hesse) 595. — Zersetzungsprodukte d. d-Lupanins (Soldaini) 669. — Einw. d. Caro'schen Reagens auf Alkaloide (Springer) 761. — Arecolin u. Arecaïdin (Meyer) 820. — Best. d. Löslichkeit v. Alkaloiden (Hatcher) 938. — Löslichkeit v. Cinchonin (Hatcher) 939. — Bildg. von Tropin aus Tropidin u. Synthese des Atropins (Ladenburg) 1015. — Konst. d. Berberins (Gadamer) 1063. 1234. — Perforation d. Alkaloide aus sauren u. d. Alkaloidsalze aus reiner wss. Fll. (Springer) 1064. — Coniumalkaloide (Ahrens) 1064. — Darst. v. n-Methylgranatanin (Piccinini) 1234. Konst. d. Morphins (Vahlen) 1302. — Tabakaroma (Fränkel u. Wogrinz) 1370.

Azine.

Phenocyanine (Möhlau u. Klimmer) 939.

Das einfachste Azoxon (Kehrmann und Saager) 596.

Reduktion von 2,4,5-Trimethylbenzalazin (Harding) 51.

p-Tolylpyridazin (Katzenellenbogen 51. — Pyridazine (Oppenheim) 212.

Elektrochem. Reduktion v. 2,2-Dinitrodiphenyl zu Phenazon und Derivv. des Phenazons 1234.

Synthese des Uracils, Thymins u. Phenyluracils (Fischer und Roeder) 53. 267. — 4,6-Dimethylpyrimidin (Angerstein) 126. — Methylierte Pyrimidine (Gabriel und Colman) 1235; (Schmidt) 1236.

Mehrgliedrige stickstoffhaltige Ringsysteme (Hinsberg) 358.

Neue Synthese d. Fluorindine (Nietzki u. Slabossewics) 54. — p-Diketohexahydrotetrazin und p-Diketothiohexahydrotetrazin (Purgotti u. Viganò) 480.

Eiweisskörper.

Bedeutung d. Jodsäurebildg. bei d. Jodierung des krystallisierten Eieralbumins (Schmidt) 54. — Einw. v. Natriumäthylat auf ein gechlortes Caseïn (Panzer) 55. — Gegenwärtiger Stand d. Eiweißchemie (Salkowski) 127. — Kohlehydratgruppen in Albumin aus Eigelb (Neuberg) 213. — Eiweißkörper (Jolles) 218. — Aromatische Gruppen im Eiweißmolekül (Ducceschi) 267. — Entstehung v. Glykogen aus Eiweiß (Schöndorff) 267. — Aromatische Gruppe des Leims (Spiro) 268. — Phosphorsäureester v. Eieralbumin (Bechhold) 324. — Best. der bei d. Jodierung v. Albuminstoffen entstehenden Jodsäure und Jodwasserstoffsäure (Schmidt) 325. — Trennung v. Amin- und Säurefunktion in Eiweißkörpern (Schiff) 360. 1065. — Befund v. Chitosamin u. einer Kohlehydratsäure unter d. Spaltungsprodd. d. Serumalbumins (Langstein) 433. — Entstehung v. Aceton aus krystallisiertem Ovalbumin (Orgler) 531. — Zuckerbildg. aus Proteïnstoffen (Loew) 531. — Zus. d. Eiweißstoffe u. Zellmembranen bei Bakterien u. Pilzen (Iwanoff) 531. — Bindung d. Schwefels in d. Proteïnstoffen (Mörner) 669. — Derivv. v. Globulin Edestin (Osborne) 727. — Der basische Charakter des Proteïnmoleküls (Osborne) 727. — Eiweißspaltung durch Papayotin (Emmerling) 727. 821. — Eiweißspaltende Bakterien (Emmerling und Reiser) 728. — Serin und Isoserin (Fischer u. Leuchs) 762. — Seidenleim (Bondi) 763. — Entstehung v. Glykogen aus Eiweiß (Bendix) 764. — Einw. v. nascierendem Chlor auf Proteïnstoffe (Ehrenfeld) 764. — Trennung der basischen u. sauren Funktionen in d. Lsgg. d. Eiweißkörper (Schiff) 1065. — Fraktionierte Fällung (Effront) 1113. — Anti-

pepton (Siegfried) 1237. — Verbb. von Eiweifskörpern mit Metaphosphorsäure (Fuld) 1238. — Existenz d. Lysatinins (Siegfried) 1238. — Umsetzungen zwischen Eiweifskörpern und Anilinfarben (Heidenhain) 1370.

V. Physiologische Chemie.

Rolle d. Peroxyde in d. Chemie d. lebenden Zellen (Chodat u. Bach) 1165. — Permeabilität d. tierischen Membranen (Galeotti) 1166.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Lehre vom Stoffaustausch (Nathansohn) 325.

Die in Früchten enthaltenen Zuckerarten u. organ. Säuren (Borntträger) 728. — Reservekohlehydrate des Samens von Phellandrium aquaticum L. (Champenois) 882.

Usninsäure (Salkowski) 484.

Die vermeintliche neue Substanz Olivin u. Olivoin v. Pagliari (Spica) 1016. — Vork. d. Oleodistearins im Fette d. Samen v. Theobroma Cacao (Fritzweiler) 1113. — Beziehung d. Verbrennungsenergie zur D. bei fetten Ölen (Sherman und Snell) 1167. — Laurinsäure und einige ihrer Derivv. (Caspari) 1303. — Fette Öle in d. Samen v. Lindera Benzoin (Caspari) 1303.

Kohlehydrate d. Samen v. Liliaceen (Dubat) 214. — Zus. der Getreidekörner u. d. Konst. ihres Klebers (Fleurent) 214. — Neue Nährmittel aus Pflanzenproteïn (Wintgen) 1113.

Der blaue Farbstoff aus den Flossen der Crenilabrus pavo (v. Zeynek) 326. — Farbstoffe d. grünen Ebenholzes (Perkin u. Briggs) 532. 821. — Gehalt d. Indigofera tinctoria an Indikan (Schulte im Hofe) 672. — Chlorophyll (Marchlewski) 1016. — Chlorophyllderivv. (Marchlewski) 1017.

Vork. d. Maltols in d. Nadeln der Weifstanne (Feuerstein) 214.

Nachw. d. Berberins in Pflanzen (Gordin) 822.

Polygonum Persicaria (Horst) 56. — Dorstenia Klaineana (Heckel u. Schlagdenhauffen) 215. — Bestandteile der Kosoblüten (Lobeck) 268. — Unters. d. Apfels u. einige seiner Prodd. (Browne jr.) 481. — Spargelsamen (Peters) 482. — Phytochem. Unters. d. Fischfangpflanze (Rosenthaler) 483. — Das fette Öl d. Semen Coccognidii (Peters) 483. — Veränderungen in d. Zus. d. Olive während d. Reifens (Zay) 822. — Pflanzenstoffe (Siedler) 823. — Flechtenstoffe (Zopf) 940. — Zus. d. Fragaria vesca Linn. (Paris) 1114.

Pflanzenphysiologie.

Ernährung d. Pflänzchen auf Kosten der Cotyledonen (André) 215. — Veränderung d. organ. Substanzen während der Keimung (André) 326. — Umwandlung v. Fett in Zucker in d. Ölsamen bei d. Keimung (Mazé) 596. — Umsatz der Kohlehydrate bei d. Keimung d. Dattel (Grüss) 942. — Peptonisierende od. proteolytische Enzyme in keimenden Samen (Bokorny) 1167. — Umwandlung der Proteïnsubstanzen während d. Keimung (André) 1304.

Einfl. v. Mineralnährsalzen auf d. Verlauf d. Atmung bei keimenden Samen (Krzemieniewski) 1335.

Chlorophyllassimilation im Herbst (Friedel) 56. — Assimilation d. freien, elementaren Stickstoffs (Jacobitz) 56. 215. — Chlorophyllassimilation (Harroy) 215. — Assimilation v. Milchsäure u. Glycerin durch Eurotyopsis Gayoni (Mazé) 532. — Umwandlungen, welche stickstoffhaltige Stoffe beim Reifen einiger Getreidearten erleiden (Nedokutschajew) 728. — Assimilationsenergie von Pilzen, verglichen mit der grüner Pflanzen (Bokorny) 943. — Kohlenstoffassimilation durch eine grüne Alge (Charpentier) 1017. — Wrkg. d. Insolation auf d. Pflanzen u. d. Traube (Berthelot) 1114. — Assimilationsenergie d. Pflanzen (Bokorny) 1115. — Veränderungen in Zus. d. Rübe während d. Reife (Andrlík, Staněk und Urban) 1239. — Wrkg. d. Kaliums auf d. Pflanzenleben (Wilfarth u. Wimmer) 1304.

Ätherifikation bei d. Pflanzen (Charabot u. Hébert) 56. — Einfl. d. Nährsalze auf d. Bildg. d. Wurzelknöllchen bei d. Erbse (Marchal) 216. — Bläuung gewisser Pilze (Bertrand) 326. — Entw. der Wurzel-

knöllchen bei d. Leguminosen (Laurent) 327. — Stickstoffaufnahme bei d. Pflanzen (Brefeld) 434. — Bildg. d. Säuren in den Gewächsen (Berthelot u. André) 435. — Extraktion d. Boletols (Bertrand) 435. — Stickstoffgewinnung u. Eiweifsbildg. d. Pflanzen (Czapek) 532. — Auftreten v. Gerbstoff, Stärke und Zucker bei Acer Pseudoplatanus im ersten Jahre (Hämmerle) 597. — Säurebildg. in den Citronen (Leuscher) 597.

Best. v. genügender Pflanzennahrung im Boden durch verdünnte Lsgg. (Hall u. Plymen) 216 435. — Können Leucin u. Tyrosin d. Pflanzen als Nährstoffe dienen? (Schulze) 270. 729. — Wrkg. von metallischem Kupfer auf d. Pflanzenwurzel (Lehmann) 765.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Zus. d. neugeborenen Menschen (Camerer jr.) 1115.

Erklärung (v. Zeynek) 57. — Veränderungen d. Hämoglobins unter verschiedenem atmosphärischen Druck (Vallot) 217. — Dissociation des Kohlenoxydhämoglobins (Gréhant) 217. — Krötengift (Pröscher) 533. — Einw. des Lecithins auf die geformten Elemente des Blutes (Stassano u. Billon) 598. — Hemmung d. Hämolyse durch Salze (Markl) 730. — Widerstand d. roten Blutkörperchen (Calugareanu und Henri) 824. — Modifikationen des aseptisch aufbewahrten Blutes und Serums (Doyon u. Morel) 883. — Hämoglobin (Gamgee) 1017. — Lipase im normalen Serum (Doyon u. Morel) 1305. — Austritt des Hämoglobins aus sublimatgehärteten Blutkörperchen (Sachs) 1336.

Das proteolytische Enzym des Thymus (Kutscher) 57. — Jodgehalt der Schilddrüsen v. Schafen (Wohlmuth) 327.

Lehre v. d. ammoniakentgiftenden Funktion d. Leber (Biedl) 217.

Gallenfarbstoffe (Küster) 1167. — Verseifung durch d. Galle u. Best. v. Seifen neben Fettsäuren in Gallenmischungen (Pflüger) 1168.

Diastatisches Ferment der Nebennieren (Croftan) 1407.

Vork. gemischter Fettsäureglyceride im tierischen Fette (Hansen) 1115.

Gehalt des Organismus an gebundenen Pentosen (Grund) 1239.

Koagulierungsprozefs (Levités) 1305.

Einfl. längeren Kochens mit W. auf Glykogen (Nerking) 57.

Substanz, welche d. Bildg. v. Florence'schen Krystallen bedingt. (Bocarius) 672. — Gerinnung d. Caseïns (Müller) 765. — Vork. v. Spaltungsprodd. d. Eiweifskörper in d. degenerierten Leber (Taylor) 767. — Eiweifskörper d. glatten Muskelfasern (Vincent) 767. — Elektrolyse d. Salze d. Nukleohistons u. Histons Huiskamp) 57. — Hydrolyse d. Leims (Fischer, Levene und Aders) 1018. — Ichthylepidin in d. Schuppen amerikan. Fische (Green und Tower) 1240.

Aciditätsbest. im Harn (Arnstein) 58. — Absorption v. freiem Sauerstoff durch normalen Harn (Berthelot) 435. — Acidität d. Harns (Berthelot) 435. — Acidität tierischer Absonderungen (Berthelot) 435. — Normales Harnalbumin (Bellocq) 533. — Darst. einer krystallinischen Harnalbumose (Grutterink u. de Graaff) 673. — Verhältnis v. Stickstoff u. Kohlenstoff im Säuglingsharn (v. Oordt) 1116. — Ammoniakausscheidung im menschlichen Urin (Camerer jr.) 1116. — Stickstoffbest. in dem mit Salzsäure u. Phosphorwolframsäure ausgefällten Urin (Camerer) 1117.

Gebrochenes Melken (Ackermann) 435. — Milchversorgung u. gebrochenes Melken (Mastbaum) 1117. — Spez. Wärme der Milch (Fleischmann) 1407.

Mikroorganismen des menschlichen Kotes (Matzuschita) 883. — Purinkörper der menschlichen Fäzes (Krüger u. Schittenhelm) 1240. — Gesunde und kranke Seidenwürmer (Egidio) 1305.

Elementare Formen des Phosphors bei wirbellosen Tieren (Gautrelet) 484. — Kieselsäuregehalt tierischer u. menschlicher Gewebe (Schulz) 484. — Pseudomucin (Neuberg u. Heymann) 1240.

Tierphysiologie.

Embryochem. Unterss. (Levene) 1019. — Berichtigung (Panzer) 1019.

Eiweifskörper d. Kuhmilch u. Säuglingsernährung (Hamburger) 486. — Ausnutzung d. Pentosane beim Menschen (König und Reinhardt) 673. — Darmbakterien (Schottelius) 1117.

Respiration in verschiedener Höhe bei einem Ballonaufstieg (Tissot u. Hallion) 218. — Respiratorischer Stoffwechsel (Rosenthal) 1337.

Wrkg. d. Kohlenoxyds auf d. Kohlensäuregehalt des arteriellen Blutes (Saiki und Wakayama) 58. — Bildg. v. Jodfett in der Milchdrüse (Jantzen) 219. — Blutbildung im Luftballon (Gaule) 534. — Verh. d. Hämoglobins während d. Säuglingsperiode (Abderhalden) 768.

Glucuronsäureausscheidung (Mayer) 1408. — Indoxylurie (Blumenthal) 1408.

Die in wasserlöslicher Form sich vollziehende Resorption d. Fette (Pflüger)

270. — Einwirkung von Trypsin auf Leim (Reich-Herzberge) 327. — Künstliche Pepsinverdauung in Ggw. v. Alkohol (Thibault) 327. — Einfl. v. Bariumoxydhydrat, Calciumoxydhydrat, Strontiumoxydhydrat auf d. tryptische Verdauung (Dietze) 328. — Bedeutung d. Seifen für d. Resorption d. Fette (Pflüger) 328. — Änderungen d. Chlorophylls beim Durchgang durch d. tierischen Körper (Schunck) 436. — Auftreten v. Oxyphenyläthylamin bei Pankreasverdauung (Emerson) 485. — Endprodd. d. peptischen Verdauung (Langstein) 486. — Säure-Proteolyse (Bokorny) 598. — P-, Ca- u. Mg-Umsatz bei Pflanzenfressern (Tangl) 598. — Kalkseifen als Beweise gg. die in wss. Lsg. sich vollziehende Resorption d. Fette (Pflüger) 598. — Hämolyse (Matthes) 766. — Verdauungsvorgänge im Dünndarm (Kutscher u. Seemann) 768. — Resorption v. Kohlehydraten v. d. Schleimhaut d. Rektums (Beach) 824. — Aktivität d. Pepsins (Thibault) 824. — Einfl. v. Fett u. Kohlehydrat auf d. Eiweißumsatz d. Menschen (Fallqvist) 883. — Pepsin (Pekelharing) 1019. — Chem. Natur d. Pepsins u. andere Verdauungsenzyme (Friedenthal und Miyamota) 1117. 1169. — Duodenalverdauung d. Eiweißes (Ferrai) 1118. — Erepsin (Cohnheim) 1241. — Verdauung d. Mais bei Hühnern (Paraschtschuk) 1408.

Künstl. Einschränkung d. Eiweißumsatzes bei einem fiebernden Hammel (Weber) 219. — Ausscheidung d. Phosphorsäure beim Fleisch- u. Pflanzenfresser (Bergmann) 219. — Stellung d. Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel (Loewi) 219. — Guanidinzers. im Tierkörper (Pommerrenig) 534. — Schicksal cyklischer Terpene u. Campher im tierischen Organismus (Fromm u. Clemens) 674. — Stoffwechsel d. Pferdes (Pfeiffer) 730. — Bemerkungen zu vorstehender Kritik Pfeiffer's (Zuntz u. Hagemann) 731. — Stoffwechselprodd. d. Chinins (Merkel) 824. — Ausgepreßte Extrakte v. Ascaris lumbricoides u. ihre Wrkg. (Weinland) 1118. — Substitution d. Chlors durch Brom (Hondo) 1118. — Ausnützung d. Muskeleiweißes (Zuntz) 1119. — Purinkörper d. Futterstoffe (Hall) 1169. — Experimentelle Stoffwechselabnormität (Hildebrandt) 1241. — Phosphatstoffwechsel (Folin u. Shaffer) 1305. — Zers. d. Jodkaliums im Organismus (Stepanow) 1306. — Verh. v. Adenin u. Guanin im Organismus (Schittenhelm) 1306. — Nutzwert d. Fleisches (Frentzel u. Schreuer) 1409. — Rolle d. Rohfaser in d. Stickstoffumsatz d. tierischen Organismus (Ustjantzew) 1410. — Aufbau d. hohen Fettsäuren aus Zucker (Magnus-Levy) 1410.

Einfl. v. Giften auf d. Synthese d. Phenolschwefelsäure im tierischen Organismus (Katsuyama) 59. — Umwandlung d. Glycerins in Zucker durch das Hodengewebe (Bertrand) 220. 599. — Bildg. v. Zucker aus Fett (Loewi) 220. — Der Ort d. Ätherschwefelsäurebildg. im Tierkörper (Embden u. Glaessner) 271. — Umwandlung d. Albumosen durch d. Magenschleimhaut (Glaessner) 271. — Eiweißsynthese im Tierkörper (Loewi) 329. — Bildg. v. Phenol u. Indoxyl im intermediären Stoffwechsel (Lewin) 487. — Bildg. d. Purpurs (Dubois) 535. — Rolle d. Kohlehydrate bei d. Ausnützung d. unlöslichen Salze durch den Organismus (Vaudin) 535. — Bildg. v. Indoxyl u. Harnstoff im Organismus (Gnezda) 825. — Synthetische Bildg. d. Harnsäure im Tierkörper (Wiener) 883. — Bildg. v. Natriumcarbonat u. Chlorwasserstoff im Organismus (Osborne) 1020.

Einfl. d. Wertigkeit u. elektrischen Ladung v. Ionen auf ihre antitoxische Wrkg. (Loeb) 59. — Wrkg. d. Zuckers auf d. Organismus (Albertoni) 59. — Wrkg. d. Alkohols als Eiweißsparer (Neumann) 59. — Wrkgg. u. Nachwrkgg. d. Bromäthylens u. Bromäthyls (Scherbatscheff) 221. — Assimilation v. Zucker u. Alkohol durch Eurotyopsis Gayoni (Mazé) 487. — Ausnutzung d. Zucker durch d. Organismus (Charrin u Brocard) 487. — Verh. v. unterphosphorigsaurem Calcium im tierischen Körper (Panzer) 536. — Wrkg. d. Alkohols als Eiweißsparer (Rosemann) 536. — Arsen im tierischen Organismus (Cerný) 674. — Verh. d. löslichen Silbers im Körper (Beyer) 768. — Saccharinfrage (Bornstein) 825. — Schicksal eingeführter Harnsäure im menschlichen Organismus (Soetbeer u. Ibrahim) 1021. — Wrkg. v. Curare auf die Ausscheidung d. Kohlensäure u. d. Stickstoffs (Frank u. v. Gebhardt) 1119. — Naphthafischgifte (Kupzis) 1170. — Änderungen in d. Giftigkeit organ. u. anorgan. Verbb. (Laffont) 1170. — Diuretische Wirksamkeit dem Blute isotonischer Salzlsgg. (Haake u. Spiro) 1242. — Physiol. Wrkg. d. organ. Ammoniumjodide (Jacobj) 1306.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Synthetische Wrkg. d. Hefenmaltase (Emmerling) 128. — Einw. d. Sonnenlichtes auf d. Enzyme (Emmerling) 128. — Einw. d. Enzyme aufeinander (Wróblewski, Bednarski u. Wojczyński) 272. — Einw. v. Gerbstoffen u. Farbstoffen auf d. Aktivität d. Hefen (Rosenstiehl) 437. — Erwiderung an Kutscher (Salkowski) 437. — Einfl. d. schwefligen Säure auf verschiedene Heferassen in Saccharoselsg. (Fernbacher) 488. — Furfurol u. Hefe (Will) 488. — Hefetrypsin (Kutscher) 769. — Enzymwrkg. (Brown) 769. 1065. — Fehlerquelle beim Nachw. d. Diastasen (Pozzi-Escot) 769. — Geschwindigkeit d. Hydrolyse v. Stärke durch Diastase (Brown u. Glendinning) 770. 1065. — Einw. einiger Antiseptika auf alkoholische Gärung (Knoesel) 884. 943. 1065. — Liefert das Pankreas ein Dextrose spaltendes, Alkohol u. Kohlensäure bildendes Enzym? (Herzog) 885. — Kreuzspinnengift (Sachs) 885. — Trennung d. Galaktose u. Glucose durch Saccharomyces Ludwigii (Thomas) 885. — Abrin (Hausmann) 886. — Einw. d. Verdauungsfermente auf Abrin (Dzierzgowsky u. Sieber-Schoumoff) 886. — Kohlehydratzerlegung durch tierische u. pflanzliche Fermente u. Enzyme (Clemm) 943. — Mikroskopische Bilder vom Maischprozeſs (Lindner) 1065. — Fruchthefen v. Werder (Rommel) 1066. — Einfl. d. Kohlensäure auf d. Diastasewrkg. (Mohr) 1066. — Katalytische Eigenschaften d. Hydrogenasen (Pozzi-Escot) 1067. — Einfl. v. konzentrierten Salzlsgg. auf Bierhefe (Lepoutre) 1242. — Niedere Organismen bei d. Zubereitung d. Awamori (Inui) 1242. — Diastatische Hydrogenation (Pozzi-Escot) 1243. — Milchgerinnung durch Lab (Fuld) 1243. — Bei d. Verwesung pflanzlicher Stoffe thätige Sproſspilze (Bail) 1280. — Zymasebildg. in d. Hefe (Buchner u. Spitta) 1371.

Spaltung d. Butterfettes durch Mikroorganismen (Laxa) 128. — Reifung d. Edamer Käse (Boekhout u. de Vries) 129. — Verss. mit Tyrogen (v. Freudenreich) 130. — Chem. Natur d. Tetanustoxins (Hayashi) 272. — Immunkörper (Pick) 273. 274. 491. — Experimentalunterss. über Händedesinfektion (Paul u. Sarwey) 273. — Bakterien d. Wurzelknöllchen d. Leguminosen (Neumann) 274. — Vork. v. Stickstoffassimilierenden Bakterien im Ackerboden (Neumann) 275. — App. zur Konzentration d. Bakterien in d. Wässern (Bordas) 437. — Vork. v. Bakterien im destillierten Wassers (Papenhausen) 437. — Rolle des Milchzuckers bei der Käsereifung (v. Freudenreich) 437. — Leichenverwesung (Schmelck) 438. Zwei neue milchsäurebildende Kugelbakterien (Hashimoto) 438. — Typhusbacillus (Barsiekow) 489. — Phenolphtalin als Reagens für Oxydationsfermente (Kastle u. Shedd) 489. — Natur gewisser Oxydationsfermente (Kastle u. Loevenhart) 490. — Die säurelabbildenden Bakterien d. Milch (Gorini) 675. — Gärprodd. eines schleimbildenden Bacillus in Rohrzuckerlsgg. (Schardinger) 675. 731. — Denitrifikation (Weissenberg) 731. — Gärung d. Cellulose (Omelianski) 732. 887. 944. 1068. — Wrkg. d. Zusammenlebens eines Amylomyces u. eines Mikrococcus (Vuillemin) 732. — Bildg. von Oxydationsfermenten durch Bakterien (Lehmann) 770. — Ursache d. Käsereifung (v. Freudenreich) 886. — Vork. d. Bakterium coli in Teig, Mehl u. Getreide (Papasotiriu) 887. — Mikroorganismen aus d. fossilen Brennstoffen (Renault) 888. — Milchsäuregärung durch Beobachtung d. elektrisch. Widerstandes (Lesage u. Dongier) 889. — Denitrifikationsbakterien d. Mistes, d. Strohes u. d. Erde (Höflich) 944. 1068. — Fettzers. durch Mikroorganismen (Schreiber) 945. — Nitrifikation (Lipman) 945. — Assimilation freien Stickstoffs durch Schimmelpilze (Saida) 946. — Lebensbedingungen v. zwei Arten denitrifizierender Bakterien u. der Streptothrix odorifera (Salzmann) 1069. — Oxalsäurebildung durch Bakterien (Banning) 1070. 1244. 1281. — Alinitbakterien (Heinze) 1070. 1244. 1281. 1372. — Analyse d. Borax- und Borsäurewirkung bei Fäulnisvorgängen (Rolly) 1119. — Alkali- und Säureproduktion d. Bakterien (Rolly) 1121. — Zers. d. Milchzuckers durch d. Bacillus acidi lactici (Haacke) 1122. — Absterbebedingungen d. Sporen einiger Aspergillusarten (Lode) 1122. — Nachw. d. Arsens u. Bildg. organ. Arsen-, Selen- u. Tellurverbb. (Maassen) 1245. — Ein d. Milch rosafärbender Bacillus (Gruber) 1245. — Milchsäurefermente und Käsereifung (v. Freudenreich) 1280. — Ein neuer aromabildender Bacillus (Grimm) 1282. — Nachweis der Typhusbacillen (Drigalski und Conradi) 1282. — Parasitenarten bei Bakterien (Lepoutre) 1411.

Die desinfizierende Wrkg. d. Alkoholdämpfe (Seige) 130. — Lysoform u. Albargin (Pfuhl) 675. — Sanatol u. Phenolschwefelsäuren als Desinfektionsmittel (Fendler) 1070. — Desinfektionsmittel (Wesenberg) 1372.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Angreifbarkeit d. Bleies durch d. Wasser (Ružička) 131. — Trinkwasserdesinfektion mit Chlor (Rabs) 361. — Behandlung des Trinkw. mit Ozon (Ohlmüller und Prall) 1123. — Verunreinigung des städtischen Hafens u. d. Flusses Akerselven (Holst, Geirsvold und Schmidt) 1123. — Nährböden für die Best. der Keimzahl im W. (Prall) 1246. — Bakteriol. Analyse d. Trinkwässer (Bordas) 1373. — Wasserdesinfektion (Schüder) 1374. — Wasserreinigungsverf. mit Brom (Schumburg) 1375; (Schüder) 1375. — Schüder'sche Prüfungsversuche des Bromverfahrens nach Schumburg (Pfuhl) 1375.

Beurteilung v. Rauchschäden (Wislicenus) 132. — Zers. des Chloroforms im Gaslichte (Gerlinger) 1376.

Giftwrkgg. des schwefligsauren Natriums (Kionka) 599.

Erhitzung der Milch (Tjaden, Koske und Hertel) 132. — Natürl. Milchgerinnung (Kosai) 133. — Zus. d. Milch (Richmond) 329. — Beziehung zwischen spez. Gew. Fett und Nichtfett der Milch (Leonard) 331. — Erkennung erhitzt gewesener Milch (du Roi und Köhler) 536. 889; (Storch) 676. — Hohe Bedeutung der Nitratreaktion hinsichtlich der Milchhygiene und Milchverwertung (Gerber u. Wieske) 676. — Abnahme des Säuregrades d. Milch (Kirsten) 677. — Nachw. gekochter und ungekochter Milch (Utz) 889. — Widerstand d. Bakterien in Milch (Russel u. Hastings) 1247.

Das Ranzigwerden d. Butter (Jensen) 362. 537. 599. 678. 771. 889. 1071. — Butteröl (Utz) 1071.

Die chem. Veränderungen beim Reifen d. Käse (Sutherst) 890.

Unters. v. Fleischextrakten und deren Ersatzmitteln (Micko) 890. — Farbstoffe zum Färben v. Wurst, Fleisch u. Konserven (Fränkel) 1247.

Keimgehalt der Fleischkonserven (Deichstetter) 331. — Gelee-Extrakt (Bömer) 331. — Rohrzucker in d. Reservestoffen d. phanerogamen Gewächse (Bourquelot) 1072. — Verdauung d. Mannans in den Orchideenknollen (Hérissey) 1073.

Mehle u. Brote aus Hungergegenden Rußlands (Maurizio) 133. — Prodromos (Sendtner) 332. — Umwandlung v. frischgebackenem Brot in altbackenes (Lindet) 1376.

Unters. des Haferkakaos (Peters) 332. — Eisenfleckige Kartoffeln (Bubák) 1078.

Cigarren mit gebundenem Nikotin (Kissling) 134. — Eßbare Pilze (Zega) 362. — Frutil (Donath) 538. — Einw. gasförmiger Blausäure auf frische Früchte (Schmidt) 1247. — Amerikanisches getrocknetes Obst (Beythien u. Bohrisch) 1376.

Bericht d. chem. Untersuchungsamtes der Stadt Dresden (Beythien) 134.

Fälschung des Pfeffers (Mainsbrecq) 134. — Nachw. künstl. Färbung in Würsten (Spaeth) 134. — Fälschungen in Belgien (Van den Berghe) 362. — Fälschungen in Italien (Grimaldi) 362. — Vork. von Kupfer in gepulverten Drogen u. Chemikalien (Gane) 891. — Nachw. v. extrahiertem Thee durch Sublimation (Nestler) 1073. — Verfälschte weiße Pfefferkörner (Heckmann) 1124. — Fälschungen in Österreich (Roesler) 1377. — Nachw. von Pferdefleisch (Nötel) 1377. — Fälschungen in Amerika (Leach) 1378. — Fälschungen v. Gewürzen und anderen Nahrungsmitteln (v. Raumer u. Spaeth) 1378. — Nachw. künstl. Farbstoffe in Milch (Blyth) 1411.

Fälschung v. Mennige (Guigues) 363. — Fälschungen in Österreich (Mansfeld) 771. — Fälschungen in der Schweiz (Schaffer) 773. — Arbb. im Kantonallaboratorium v. Basel 1900 (Kreis) 774. — Gefälschter Cremor tartari (White) 1124. — Ungewöhnliche Fälschung von Bienenwachs (Berg) 1248.

VIII. Medizinische Chemie.

Resorption und Assimilation d. Plasmons (Neumann) 60. — Einfl. des Camphers auf die Gröfse der Zuckerausscheidung im Phlorhizindiabetes (Loewi) 363. — Phlorhizindiabetes (Loewi) 363. — Giftigkeit d. Schwefelsäuredimethylesters und verwandter Ester der Fettreihe (Weber) 364. — Alkaptonurie (Meyer) 364. — Urobilin in Ascitesfl. (Stick) 364. — Ausnützungen von Phosphor und Stickstoff bei reiner Milchernährung älterer Kinder (Sommerfeld und Caro) 733. — Fanghi di Sclafani (Fleischl) 733. — Die spezifische Sera und ihre Verwertung bei der Fleischunters. (Piorkowski) 733. — Zus. d. Gallensteine (Funaro) 734. — Behandlung der Sumpffieber (Gautier) 735. — Einfl. des Alkohols auf den Eiweifsstoffwechsel bei Fiebernden (Ott) 891. — Albumingehalt d. Harns (Ekgren) 891. — Bufonin und Bufotalin (Faust) 891. — Doûa und Hanech (Pastureau) 892. — Fettwanderung bei Phosphorintoxikation (Kraus und Sommer) 892. — Chemie maligner Geschwülste (Petry) 893. — Das Jolles'sche klinische Ferrometer (Boetzelen) 1412. — Giftigkeit und Schädlichkeit von Teerfarbstoffen (Chlopin) 1412. — Glykosurie muskularen Ursprungs (Cadéac und Maignon) 1412. — Sekretionsarbeit der kranken Niere (Soetbeer) 1412. — Behandlung der Rhachitis mit lecithinhaltigem Leberthran (Carrière) 1412. — Milchiger Acites (Mosse) 1413. — Jodylen als Ersatz für Jodoform (Israel) 1413. — Arsenvergiftung nach dem Genusse v. Schwarzbrot (v. Raumer u. Spaeth) 1413. — Vergiftungen durch bleihaltige Topfglasuren (v. Raumer u. Spaeth) 1413.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Das vermeintliche basische Wismutgallat (Thibault) 61. — Chinindisulfatprobe (Carlinfanti) 61. — Ferrochinincitrat (Tei) 61. — Die Wismutverbb. organ. Säuren, welche in d. Pharmazie gebraucht sind (Prunier) 62. — Das Yohimbin „Spiegel" (Arnold und Behrens) 221. — Die wirksamen Stoffe d. Guajakholzes u. Guajakharzes (Schaer) 221. — Unters. des deutschen Arzneibuches (Paul) 492. — Sublimierter Schwefel (Leonard) 493. — Natürl. Eisenw. (Adler) 493. — Cassava (Leuscher) 493. — Ein neues Baldrianpräparat (Kionka und Liebrecht) 493. — Kalagua (Homeyer) 494. — Furunkulin (Wolff) 774. — Darst. von Schlangengiftserum (Boes) 774. — Chloralhydrat (Mauch) 946. — Ovas, ein Hefeeiweifspräparat (Wolff) 947. — Argemone Mexicana (Schlotterbeck) 1171. — Nachw. von Bombaymacis (Schindler) 1413. — Wss. Extrakt von Nux vomica (Guigues) 1414. — Bestandteile der Blüten des Kaffeebaumes (Graf) 1414. Gluton, ein neues Nährpräparat (Brat) 221. 495. — Zwei neue Heilmittel (Litten) 221. — Urol (v. Noorden) 222. — Neuere Nährpräparate (Weissbein) 495.

X. Agrikulturchemie.

Vergleich d. Resultate verschiedener mechanischer Bodenanalysen (Puchner) 275. Wassergehalt des Bodens und Denitrifikation (Giustiniani) 365. — Das Kalken des Bodens v. physiol. Standpunkte aus (Loew) 365. — Beziehungen von Kalk und Magnesia zum Pflanzenwachstum (May) 365. — Zus. v. Bodenproben aus d. Marchfelde (v. Czadek) 539. — Der Stickstoff des Humus (Dojarenko) 776.

— Mineralische Pflanzennahrung im Boden (Moore) 777. — Ackererde (Schloesing) 1021. — Bodenimpfung mit Alinit (Malpeaux) 1021. — Einw. v. Kalk auf die unlöslichen Phosphate des Bodens (Sutherst) 1416. — Stickstoff-Chlorgehalt d. Drainage (Miller) 1416.

Relativer Wert von verschiedenen Phosphaten (Prianischnikow) 276. — Düngewert des Stickstoffs der schwarzen Substanz d. Pyrenäenphosphate (Joffre) 276. — Impfung v. Ackerböden mit Bodenbakterien (Bayer & Co.) 366. — Nährstoffgehalt d. Mistjauche (Wagner) 777. — Torfasche als Düngemittel (Boes) 1416. — Wert des Melasseschlempedüngers „Chilinit" (Vañha) 1416.

Einfl. d. Düngung auf d. Zus. d. Kartoffeln (Sutherst) 277. — Kultur d. Klees in kalkarmen Böden (Dehérain u. Domoussy) 366. — Düngewrkg. verschied. Phosphate (Kellner u. Böttcher) 366. — Vergleichende Stickstoffdüngungsverss. (Pfaumer) 367. — Ernährung d. Pflanzen mit Phosphor (Schloesing fils) 367. — Einfl. v. Kali-, Phosphorsäure- u. Stickstoffmangel auf Zuckerbildg. d. Rübe (Wilfarth, Römer u. Wimmer) 367. — Das lohnendste Maſs d. Düngung (Fischer) 367. — Chem. Veränderungen bei Pflanzen, welche dem Einfl. v. NaCl unterworfen sind (Charabot u. Hébert) 488. 1022. — Düngungsverss. mit Melasseschlempedünger zu Zuckerrüben (Strohmer) 539. — Kultur d. Luzerne auf kalkfreien Böden (Dehérain u. Demoussy) 539. — Stickstoffdüngung d. Weinberge (Wagner) 777. — Kultur d. Futterrüben (Dehérain) 1022. — Aufnahme v. Arsen durch Gerste (Collins) 1022. — Einw. d. Temperatur auf d. Aufnahme d. Mineralstoffe bei etiolierten Pflanzen (André) 1022. — Hülsenfruchtfolge u. Impfung (Fruwirth) 1417. — Einfl. d. Nitratstickstoffs auf d. Impfungserfolg bei Leguminosen (Nobbe u. Richter) 1417.

Verwertung d. Kleberprotoins durch d. Wiederkäuer (Kellner) 277. — Aufbewahren von Futterkuchen (Tuinzing) 277. — Getrocknete Brennereitreber (Dietrich) 278. — Getrocknete Biertreber (Dietrich) 278. — Verdaulichkeit d. Glucose (Duclert u. Sénéquier) 368. — Beziehung zwischen d. Feuchtigkeit u. d Hektolitergew. d. Getreides (Marion) 540. — Ricinusölkuchen (Nagel) 540. — Alpine Futterbauverss. (v. Weinsierl) 777. — Veränderungen fettreicher Futtermittel beim Schimmeln (Spieckermann u. Bremer) 1023. — Haltbarkeit d. Torfmehlmelassefutters (Herzfeld, Schrefeld und Stiepel) 1417.

Fütterungsverss. mit Chondroitinschwefelsäure (Kettner) 1020. — Ernährung der Kälber mit Magermilch (Besana) 1418.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Eine Inkrustation v. d. Steingallerie d. St. Pauls-Kathedrale (Clayton) 62. — Künstl. Darst. v. Mineralien durch Sublimation (Traube) 135. — Steinkonkretionen (Durieu) 368. — Best. von Schmelzpunkten (Doelter) 1124. — Bildungsverhältnisse d. oceanischen Salzablagerungen (Van't Hoff, Meyerhoffer u. Cottrell) 1125. — Bildg. v. Loeweït (Van't Hoff u. O'Farelly) 1418.

Ursprung u. gegenseitige Beziehungen d. Krystallformen (Baumhauer) 368. — Efflureszenzfiguren (Gaubert) 893.

Hydrogöthit, ein bestimmtes Eisenoxydhydrat (Samojloff) 63. — Chem. Analyse zweier Magnesite (Loczka) 63. — Asbest (Clayton) 63. — Die roten Zoisite aus Mähren (Slavik) 135. — Wahrscheinliche Identität v. Lussatit u. Tridymit (Slavik) 136. — Andalusit (Grammann) 278. — Feldspäte d. Granitits v. Cala Francese (Riva) 278. — Pyrit u. Markasit (Stokes) 279. — Neue Mineralien von Canada (Hoffmann) 279. — Braunstein v. Szardegna (Rimatori) 279. — Bleisulfarsenite aus d. Binnenthal (Solly) 368. — Konst. u. Genese d. natürl. Eisensulfate (Scharizer) 369. — Der farblose Chlorit vom Flusse Aj (Zemiatschenskij) 369. — Veränderung d. Pyrits durch d. Grundwasser (Evans) 369. — Peroneskit v. S. Ambrogio (Boeris) 439. — Wrkg. des W. auf natürl. Metasilikate (Sestini) 439. — Pleochroismus u. Polychroismus (d'Achiardi) 439. — Geokronit (d'Achiardi) 440. — Calaverit (Penfield u. Ford) 496. — Marshit, Miersit und Jodyrit (Spencer) 496. — Anapait (Sachs) 496. — Ein

Vers. v. Meigen (Wyrouboff) 496. — Mineralogische Notizen (Moses) 496. — Anatas u. Brookit v. Brindletown (Robinson) 496. — Krystallisierter Zinnkies v. Bolivia (Spencer u. Prior) 497. — Bildung von Anatas auf sekundärem Wege (Lacroix) 678. — Mineralien aus d Umgebungen v. Brassac (Arsandaux) 678. — Eisenhaltige Turmalinschicht in Aveyron (Arsandaux) 678. — Einw. v. Ammoniumchlorid auf Silikate (Clarke und Steiger) 679. 826. — Chalmersit (Hussak) 680. — Sperrylit (Wells und Penfield) 680. — Wawellit (Zambonini) 825. — Gahnit v. Snuggens Kupfergrube (Hedström) 826. — Barylit u. Cordierit (Weibull) 826. — Kalkspatkrystalle von Gräsberg (Weibull) 826. — Yttrialit (Hillebrand) 827. — Bitterspäte (Eisenhuth) 894. — Krystallographische Konstanten d. Korunds (Melczer) 894. — Mineralanalysen (Arsandaux) 894. — Glaukophan v. Chateyroux (Zambonini) 1023. — Thomsonit u. Apophyllit (d'Achiardi) 1125. — Schneebergitfrage (Koechlin) 1126. — Gewöhnliche Umwandlung d. Turmaline (Tschermak) 1126. — Vulkanische Auswürflinge von Bad Tusnád (Baumgartner) 1127. — Verwandlung d. Glaubersalzes in Thenardit (Kurnakow u. Shemtschushny) 1127. — Mineralien im australischen Fledermausguano (Mac Ivor) 1172. 1418. — Thomsonit, Mesolith u. Chabasit v. Golden (Patton) 1249. — Cambro-silurische Limoniterze v. Pennsylvanien (Hopkins) 1249. — Talk und Pyrophyllit in Nordcarolina (Pratt) 1249. — Mineralanalysen (Merrill) 1249. — Krystalline Struktur d. Metalle (Ewing u. Rosenhain) 1250. — Crocoit v. Tasmania (Van Name) 1418. — Analyse d. italienischen Bauxite (Formenti) 1418. — Mineralien von den pazifischen Staaten (Turner) 1419. — Neotantalit (Termier) 1419. — Krystallform des Langbeinits (Sachs) 1419. — Eigentümliches Salzvork. im Magdeburg-Halberstädter Becken (Kubierschky) 1420. — Darst. d. Vanthoffits (Van't Hoff) 1420.

Geologische Chemie.

Bildungsverhältnisse d. oceanischen Salzablagerungen (Van't Hoff, Meyerhoffer u. Smith) 64; (Van't Hoff u. Weigert) 280. — Altrömische Kalk- und Mörtelmischungen (Swoboda) 1023. — Geologie u. Petrographie d. Monhegan-Insel (Lord) 1250. — Deformation d. Marmors (Adams u. Nicolson) 1250.

Ägirin u. Riebeckit-Feldspatgesteine (Prior) 64. — Titanführende Eisenerze d. Adirondacks (Kemp) 65. — Talk- und Pyrophyllitlagerstätten in Nordcarolina (Pratt) 370. — Ragunda-Massiv (Högbom) 370. — Chloritgruppe (Dalmer) 371. — Vorhandensein v. Jadeïtgesteinen in d. Westalpen u. in Ligurien (Franchi) 440. — Klassifikation d. Eruptivgesteine (Osann) 498. — Zinnhaltige Lager v. Hin-Boun (Lacroix) 681. — Absorptionserscheinungen bei zersetzten Gesteinen (Dittrich) 681. — Zus. dalmatinischer bituminöser Kalksteine (Slaus-Kantschieder) 827. — Die salzigen Sublimationsprodd. d. Vesuvs (Casoria) 828. — Schlammabsatz am Grund d. Vierwaldstättersees (Heim) 828. — Veränderlichkeit in d. Zus. einer geschmolzenen Schlacke während einer Eruption (Arsandaux) 894. — Zwei neue Gruppen v. Einschlüssen in eruptiven Gesteinen (Lacroix) 895. — Analyse d. Marmors v. Carrara (Pollacci) 1024. — Monzonigesteine (Doelter) 1127. — Weite Verbreitung d. Bariums in Gesteinen u. Mineralquellen (Delkeskamp) 1128. — Bedingungen, unter denen gewisse Körper eine schieferige Textur annehmen (Spring) 1173.

Vork. von freiem Schwefel in Beaumont-Petroleum (Richardson u. Wallace) 1024. — Algenwachs und sein Zusammenhang mit d. Erdöl (Kraemer u. Spilker) 1173. — Vulkanismus im Naphtharayon von Baku (Stahl) 1174.

Eisenhaltige und alkalische Bodenwässer (Lorie) 65. — Moorerde von Bad Sülze (Hoffmann) 136. — Die ungarischen warmen u. heifsen Kochsalzseen (v. Kalecsinsky) 281. — Mineralwässer (Jüttner) 681. — Vork. v. Baryt in sulfathaltigen Mineralwässern (Carles) 1024. — Mineralw. v. Jolanda (Spica u. Schiavon) 1025. — Mineralw. v. Poleo (Spica u. Schiavon) 1025. — Ammoniak, Salpetersäure u. Chlor in Regenw. (Miller) 1421.

Schlammregen bei Florenz (Passerini) 281.

Meteorit von Meuselbach (Linck) 282. — Der Veramin-Meteorit (Ward) 372. — Meteoreisenstudien (Cohen) 1128. — Südaustralischer Meteorit (Goyder) 1421.

XII. Analytische Chemie.

Best. d. Brechungsindizes d. Mineralien (Riva) 438. — Masche d. Gitters und Primitivform eines krystallisierten Körpers (Wallerant) 893. 1391. — Struktur der anscheinend höher symmetrischen Krystalle (Beckenkamp) 893. — Optische Eigenschaft. isomorpher Krystalle (Wulff) 1248. — Wachstum d. Kaliumaluminium-Alaunkrystalle (Weyberg) 1248.
Ceylons Gesteine u. Graphit (Swámy) 1251.

Allgemeines.

Rkk. v. Stoffen im festen Aggregatzustande (Rohland) 948. — Fraktionierte Destillation als eine Methode d. quantitativen Analyse (Young u. Fortey) 1337.

Apparate.

Eprouvettengestell (Gawalowski) 66. — Neuer App. zur Best. der flüchtigen Säuren (Sellier) 372. — Titrierapp. mit selbstthätiger Einstellung d. Nullpunktes (Popper) 373. — Benutzung v. Schwimmern bei Büretten (Kreitling) 373. — Verwendung d. Zentrifuge für quantitative Analysen (Steinitzer) 1130. — App. zur Stickstoffbest. (Wesener) 1175.

Reagenzien.

Herst. d. Hundertstelnormallsgg. u. d. halbnormal alkoholischen Kalilauge (Schmatolla) 333. — Herst. d. Natriumarsenitlsg. für d. Maßanalyse (Lunge) 373. — Empfindlichkeit d. Lackmustinktur (Berthelot) 441. — Indikatoren (Glaser) 498. — Lackmuseeide (Emich) 948.

Optische Analyse.

Photometrische Best. d. Sulfate (Jackson) 66. — Phtalsaures Glycerin (Smith) 186.

Elementaranalyse.

Peroxydkalorimeter (Parr) 948.
Kjeldahlbest. (Neuberg) 1251.

Gasanalyse.

Modifikation d. Hempel'schen App. zur Gasanalyse (Richards) 829.

Wasseranalyse.

Best. d. organ. Substanzen in W. (de Ridder) 373. — Charakteristik d. reinen Wässer (Causse) 778. — Best. d. Alkalien in Wässern (Fisher) 1421.

Maßanalyse.

Titerstellung v. Kaliumpermanganatlsg mit Eisen (Thiele u. Deckert) 186. — Best. d. Härte d. W. (Appelius) 137. — Die alkalimetrischen Faktoren einiger zweisäuriger Alkaloide (Gordin) 223. — Volum. Best. d. Fe, Sb, Zn, S etc. durch Zinnchlorür (Weil) 442. — Neutralisation (Berthelot) 442. — Haltbarkeit d. maßanalytischen Lsgg. für Jodometrie (Schmatolla) 1131. — Jodeosin als Indikator (Glückmann) 1131. — Haltbarkeit v. Kaliumtetroxalat u. Natriumoxalat als Titersubstanzen (Dupré jr. u. v. Kupffer) 1175.

Mikroskopische Analyse.

Natriumsilikat als Einbettungsmittel für mikroskopische Dauerpräparate (Schürhoff) 540. — Mikrochem. Nachw. von Magnesium (Pozzi-Escot) 540. 1175.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Kolorimetrische Best. v. Sauerstoff in W. (Ramsay u. Homfray) 137.
Best. d. alkalischen Persulfate (Allard) 66. — Best. d. freien Schwefelsäure im Leder (Paessler u. Sluyter) 137. — Best. kleiner Mengen Schwefelwasserstoffs in natürl. Wässern (Winkler) 442. — Gasvolum. Best. d. Sulfate, d. Schwefelsäure, d. Carbonate u. d. Kohlensäure (Riegler) 498. — Analyse d. Schwefelkieses und Schwefelsäurebest. (Lunge) 541. — Best. d. Persulfate (Peters u. Moody) 735. — Best. d. Schwefels im Roheisen (Lindlay) 779. — Best. v. Schwefel in Pflanzen (Fraps) 1175. — Neue Titrationsmethode für freie u. gebundene Schwefelsäure (Müller) 1306. — Volum. Best. v. Thonerde u. Schwefelsäure in Alaunen (White) 1421.
Best. d. Chloride, d. Chlorwasserstoffsäure, d. Silbers u. d. Phosphate (Riegler) 70. 880. — Volum. Best. d. Chloride u. Phosphate im Harne (Riegler) 880. — Quantitative Trennung von Chlor- u. Cyanwasserstoffsäure (Richards u. Singer) 949.
Best. d. Jods neben Brom u. Chlor durch

Elektrolyse (Müller) 830. — Reines Jod (Ladenburg) 1073.
Best. d. Fluors (Burk) 66. — Gehaltsbest. wss. Flufssäurelsgg. (Winteler) 498.
Best. d. Stickstoffs (Jean) 333. — Best. d. Salpetersäure auf kolorimetrischem Wege (Noll) 374. — Best. d. Stickstoffs (Durand) 541. — Stickstoffbest. (Hebebrand) 541. — Verh. d. Salpeter- u. salpetrigen S. zur Brucinschwefelsäure (Winkler) 831. — Analyse d. Natriumnitrits (Lunge) 831. 1307; (Schultz) 949. — Best. d. salpetrigen S. im Natriumnitrit (Schultz) 949. — Best. d. Nitrate nach d. kolorimetrischen Methode v. Grandval u. Lajoux (Montanari) 1026. — Best. v. gasförmigem Stickstoff (Lidoff) 1251. — Analyse d. Natriumnitrits (Gnehm) 1307.
Best. d. Phosphorsäure in organ. Substanzen (Rieger) 67. — Best. d. Phosphorsäure in Phosphaten (Müller) 223. — Mitscherlich'sche Phosphorprüfung bei Ggw. v. Alkohol (Habermann u. Oesterreicher) 442. — Phosphorsäurebest. im Harn (Bernard) 499. — Best. v. citratunlöslicher Phosphorsäure (Harris) 735. — Nachw. v. Phosphor (Alessandri) 831. — Schnelle Phosphorbest. (Ramorino) 1131.
Nachw. v. kleinen Mengen Arsen in Nahrungsmitteln (Berntrop) 499. — Nachw. v. Arsen in Salzsäure u. Schwefelsäure (Seybel u. Wikander) 499. — Qualitativer Arsennachw. (Arnold u. Mentzel) 600. — Trennung v. As u. Sb (Barthe) 600. — Best. v. Arsen in Eisen u. Stahl (Norris) 1026. — Reinsch's Probe für Arsen (Kenrick) 1074.
Volum. Best. d. Antimons (Petriccioli u. Reuter) 67. — Best. v. Spuren Antimons neben gröfseren Mengen Arsen (Denigès) 223.
Best. kleiner Mengen v. Carbonaten (Hall u. Russell) 223. 443. — Best. v. Kohlenstoff im Stahl durch direkte Verbrennung (Blount) 779; (Leffler) 949. — Best. v. Kohlenstoff bei Ggw. v. Osmium (v. Knorre) 1338.
Titration d. Blutlaugensalzes mit Kaliumpermanganat (Grützner) 500.
Borsäure (Farnsteiner) 542. — Best. d. Borsäure (Hebebrand) 542; (Muraro) 1074.
Silikatanalyse (Lehmann u. Strohé) 68. — Best. v. Silicium im Stahl (Auchy) 68. — Best. d. Si im reichhaltigen Ferrosilicium (Ramorino) 333. — Best. v. Kieselsäure (Hillebrand) 1176.
Best. v. Wasserstoffsuperoxyd (Tarbouriech) 1338.

Metalle.

Best. d. Kaliums durch Pikrinsäure (Reichard) 333. — Best. v. Alkalihydrat oder -bicarbonat in Ggw. v. Monocarbonat (North u. Lee) 950. — Best. d. Kalis in Rüben, Hafer, Kartoffeln u. Pflanzenaschen (Boes) 1026.
Best. v. Natriumthiosulfat, Natriumsulfit u. Schwefelnatrium (Dupré jr. u. Korn) 950.
Best. v. Cäsium u. Rubidium (Browning) 334.
Mafsanalytische Best. d. Thalliums (Thomas) 951. — Best. v. Lithium im Lepidolit (Schieffelin u. Lamar) 1176.
Best. v. Calcium, Strontium u. Barium als Oxalate (Peters) 334. — Best. d. Calciums (Pagireff) 1307.
Nachw. v. Magnesia im Kalkniederschlage bei der Fällung mit Ammoniumoxalat (Täubner) 1074.
Best. d. Thonerde für technische Zwecke (Gyzander) 334. — Rationelle Analyse d. Thone (Sabeck) 779.
Thoriumbest. im Monazitsande (Benz) 1132.
Best. d. Wertes d. Chromsäure (Kebler) 443. — Praxis v. Chromat- u. Manganatanalysen (Herz) 832.
Mafsanalytische Best. d. Eisens (Gintl) 1338. — Eisenbestimmung (Neumann) 1422.
Industrielle Best. d. Zinks (Coppalle) 951. — Nachw. v. Zink (Vitali) 1307. — Volum. Best. d. Zinks (Prothière) 1339.
Ammonpersulfat als Ersatz für Bleisuperoxyd bei d. kolorimetrischen Best. von Mangan (Walters) 68. — Best. d. Mangans (Ibbotson u. Brearley) 69; (Dufty) 70; (Ramage) 224. — Best. v. Mn im Eisen (Noyes u. Clay) 1075. — Schmelzpunktsbest. v. Mangan (Heraeus) 1075.
Quantitative Trennung v. Nickel u. Zink (Rosenheim u. Huldschinsky) 138.
Best. d. Blaues in ausgebrauchter Gasreinigsmasse (Bernheimer u. Schiff) 952.
Quecksilbernachweis im Urin (Laqueur) 500. — Dalmatinische Quecksilbererze u. deren chem. Unters. (Ehrmann u. Slaus-Kantschieder) 952. — Best. d. Kupfers in grün gefärbten Früchten (Formenti) 1075. — Toxikologischer Nachweis von Quecksilber (Vitali) 1075. — Kolorimetrische Methode zur quantitativen Best. von Quecksilber im Harn (Eschbaum) 1133.
Best. d. Silbers in d. Muffelrückständen d. Zinkdestillation (Sander) 501.
Best. v. Kupfer in Kiesen (Haas) 443. — Löslichkeit v. Schwefelkupfer in Schwefelalkalien (Rössing) 501. — Analyse d. industriellen Kupfers (Truchot) 543. 735. 1423. — Einfl. v. HCl auf d. Fällung v. Kupferrhodanür (van Name) 601. — Best. v. Kupfer in Ggw. v. Bi, Sb, Sn u. As (Van Name) 832. — Einfl. v. Salz-

säure bei d. Fällung v. Cuprosulfocyanid (Van Name) 952. — Elektrolytische Best. d. Kupfers im Eisen (Koch) 1134. — Best. v. Cu durch Aluminiumfolie (Perkins) 1423.
Best. d. Wolframs im Wolframstahl (Fieber) 139.
Best. d. Molybdänsäure (Gooch u. Pulman jr.) 374. 736. — Best. v. Molybdänstahl (Kopp) 953. — Best. v. Molybdän im Stahl (Auchy) 1075.
Best. d. Titans (Waterhouse) 1251.
Best. v. Vanadium (Williams) 1027. — Elektrolytische Best. v. Vanadium (Truchot) 1423. — Nachw. kleiner Mengen v. Vanadium u. Trennung v. Vd u. Molybdän (Truchot) 1424.
Analyse v. Zinnmineralien (Müller) 224. 1424. — Best. d. Zinns nach Lenssen (Müller) 224. 1424. — Elektrolytische Abscheidung des Zinns aus Weifsblechabfällen (Keppich) 780. — Legierung von Antimon, Zinn u. Kupfer (Pontio) 1422.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Zerstörung d. organ. Stoffe zum Nachweis v. P, As u. giftigen Metallen (Meillère) 601. — Probenahme u. Vorbereitung v. Shoddy etc. für die Analyse (Meggitt) 602.

Reagenzien.

Hochrote Goldlsg. als Reagens auf Kolloide (Zsigmondy) 139. — Bariumsulfat als Reagens auf kolloidale Metalllsg. (Vanino) 736. — Alkaloidreagenzien (Springer) 953. — Empfindlichkeit der Alkaloidfällungsreagenzien und ihre Fällungsgrenzen 1027.

Reaktionen.

Ausführung d. Rk. v. Halphen (Steinmann) 140. 953. — Verhalten v. Ätzsublimat mit Wässern (Ferraro) 224. — Citronensäfte des Handels (Sendtner) 229. — Chemismus d. Halphen'schen Rk auf Cottonöl (Raikow) 374. — Angebliche Rk. v. Brucin auf salpetrige Säure (Lunge) 375. — Neue Farbenrk. d. Hydroxylamins (Ball) 543. — Brucinrk. auf salpetrige u. Salpetersäure (Lunge) 1076. — Farbrk. auf Holzstoff (Kaiser) 1176. — Silbernitratprobe bei Olivenöl (Tolman) 1177. — Bechi'sche Probe für Baumwollsamenöl (Gill u. Dennison) 1177.

Prüfung.

Prüfung weingeistiger Fll. auf Methylalkohol (Habermann und Oesterreicher) 140. — Analyse d. Öle (Cutolo) 375. — Honigprüfung (Braeutigam) 681. — Leberthran (Bedall) 781.

Nachweis.

Nachw. v. Chitosamin (Neuberg u. Wolff) 70. — Resorption v. Chininsalzen (Kleine) 140. — Die Eiweifskörper des Harns (Herlant) 141. — Nachw. verschiedener Eiweifsarten auf biolog. Wege (Schütze) 141. — Nachw. künstl. Süfsstoffe (Hilger u. Spaeth) 141. — Nachw. v. Blutfarbstoff im Harn (Rossel) 142. — Nachweis v. Eiweifs im Harn (Pollacci) 224. — Verfälschung v. Schellack (Dieterich) 225. — Nachweis von Pflanzenfetten in Tierfetten (Bömer) 225. — Nachw. d. Eiweifskörper d. Harns (Portes u. Desmoulières) 334. — Trennung d. Glutaminsäure und des Leucins durch HCl (Étard) 335. — Verh. d. Morphins und Strychnins bei d. Leichenfäulnis (Autenrieth) 376. — Nachw. v. Margarine im Käse (Fascetti u. Ghigi) 376. — Nachw. d. Acetessigsäure im Harn (Allard) 443. — Nachw. v. Salicylsäure in Nahrungsmitteln (Taffe) 544. — Nachw. v. Glucosamin (Steudel) 682. — Chem. Nachw. von Pferdefleisch (Hasterlik) 736. — Nachweis von Nitroglycerin im Boden (Pond) 737. — Nachw. v. Lysin u. Ornithin (Herzog) 781. — Nachw. v. Farbstoffen in Nahrungsmitteln (Cutolo) 781. — Nachweis v. Fettsäuren in Verfallwässern (Causse) 781. 1253. — Nachweis von Indikan im Harn (Bertault) 953. — Rascher Nachweis von Formaldehyd in Lebensmitteln (Arnold und Mentzel) 1076. — Einwirkung v. Brom und Kaliumpermanganat auf Citronensäure (Wöhlk) 1135. — Nachweis von Alkaloiden (Weiss) 1135. — Nachw. v. Sesamöl in Schokolade (Utz) 1177. — Nachw. der Alkaloide auf mikrochem. Wege (Pozzi-Escot) 1177. — Nachw. von Formaldehyd (Arnold u. Mentzel) 1251. — Nachw. v. Pferdefleisch (Ruppin) 1252. — Nachweis von Zucker im Harn (Eschbaum) 1253. — Nachw. v. Pentosen im Harne (v. Alfthan) 1308.

Quantitative Bestimmungen.

Best. d. Klebers im Weizenmehle (Vandevelde u. Leperre) 71. — Gewichtsanalytische Best. des Formaldehyds in seinen Lagg. (Vanino) 142. — Best. d. Berberins (Gordin) 226. — Nachw. des Pepsins im Magensaft (Meunier) 227. — Stärkebest. im Getreide (Lindet) 335. — Best. der Weinsäure (Hubert) 335. —

Lsg. u. Best. koagulierter Eiweifskörper durch Thiosinamin (Oefele) 502. — Best. d. Schwefels in d. Proteïnkörpern (Osborne) 502. 1027. — Methoxylbest. in schwefelhaltigen Substanzen (Kaufler) 503. — Analyse des Türkisch-Rotöles (Herbig) 544. — Best. d. industriellen Glycerine (Gailhat) 544. — Best. der Methoxylgruppe (Hewitt u. Moore) 545. 1028. — Opiumunters. (Merck) 782. — Analyse d. Milchsäure im Magensafte (Vournasos) 832. — Best. d. Kartoffelstärke (Kaiser) 833. — Caffeïnbest. (Boes) 954. — Best. d. Methoxyls (Van Charante) 1028. — Best. d. Cellulose (Zeisel u. Stritar) 1076. — Best. v. Gemischen aus Terpenalkoholen und ihren Estern (Conrady) 1178. — Best. v. Tartraten (Carles) 1178. — Abscheidung v. Cholesterin u. Phytosterin (Marcusson) 1308. Stärkebest. (Lietz) 1339. — Best. des Dinatriummethylarseniats (Falières) 1340. — Best. d. Glycerins (Zeisel u. Fanto) 1424.

Gewichtsanalytische Zuckerbest. (Lauenstein) 71. — Nachw. u. Best. d. Glucosen im Harn (Ruini) 72. 228. — Best. v. Glykogen u. Stärke in Wurst- und Fleischwaren (Mayrhofer) 228. — Best. kleiner Mengen Glucose im Harn (Reale) 228. — Unters. auf Rohrzucker, Milchzucker u. Traubenzucker (Utz) 336. — Dichtigkeit des Zuckers in wss. Lsg. (Demichel) 782. — Best. d. Zuckers im Blut (Lépine u. Boulud) 783. — Polarimetrische Best. d. Laktose (Peytoureau) 954. — Gebrauch v. Quecksilbernitrat bei Analyse d. zuckerhaltigen Fll. (Patein und Dufau) 954. 1178. — Best. des Rohrzuckers in stärkezuckerhaltigen Fruchtkonserven (Schrefeld) 1077. — Rk. von Ketozucker u. deren Trennung von den Aldosen (Neuberg) 1077.

Gerber'sche Fettbest. in ihrer Anw. auf Schafmilch (Beger u. Wolfs) 1178.

Best. d. Fettgehaltes v. Weizenbrot (Berntrop) 683. — Best. d. Erdnufsöls (Tortelli u. Ruggeri) 833. — Jodzahl v. Ölen (Hunt) 1253.

Best. d. Erstarrungstemperatur der Fettkörper (Shukoff) 143. — Berechnung d. Diglyceridgehaltes in Fettgemischen (Freundlich) 229. — Fettbest. in Futtermitteln (Beger) 602. — Fettanalyse im Jahre 1901 (Fahrion) 683. — Abscheidung d. Cholesterine aus d. Fetten und Best. (Ritter) 783. — Verseifungsverfahren (Pollatschek) 955. — Säuregehalt des Olivenöls (di Palma) 1340.

Honigdextrin (Beckmann) 230. — Best. d. Fuselgehaltes alkoh. Fll. (Beckmann) 230. — Best. d. Äthylalkohols nach d. Methode v. Nicloux (Pozzi-Escot) 545. — Bestimmung des Alkohols (Schmatolla) 545.

Weifswein d. Kantons Genf 1901 (Ackermann) 143. — Säuren des Weines und Säurerückgang (Möslinger) 231. — Richtige Auslegung d. Artikels „Wein" im deutschen Arzneibuch (Fresenius) 232. — Best. d. flüchtigen Säuren der Weine (Dugast) 545. — Best. d. flüchtigen Säuren im Wein (Mathieu) 784. — Unters. d. Weines (Bernard) 784. — Best. der Trockensubstanz der Weine (Ackermann) 955. — Vereinfachung d. Weinsäurebestimmung (Ehrmann und Lovat) 1028.

Ermittelung d. Extraktgehaltes im Darrmalz (Gawalowski) 72.

Analyse d. Pfeffers (Le Roy) 784.

Best. v. Nitriten im Harn (Gerlinger) 143) — Best. d. Harnsäure im Harn (Makowka. 377. — Harnkonservierung (Varges) 603; (Schweissinger) 786. — Quantitative Best. d. Harnsäure im Urin (Ruhemann) 784. — Eiweifsbest. im ikterischen Harne (Bernard) 1178. — Quantitative Best. d. Gesamtsulfate im Harn (Folin) 1340.

Best. d. Alkaloide in d. Kolanufs (Warin) 1253. — Opiumprüfung (Stevens) 1254. — Best. v. Morphin im Opium (Schidrowitz) 1178.

Analyse d. Wachsarten (Jean) 336. — White Spirit (Andouard, A. u. P.) 603. — Best. ätherischer Öle in Gewürzen (Mann) 833. 1255. — Best. d. ätherischen Senföles (Roeser) 1254.

Methoden d. Düngeranalysen (Pellet) 377.

Gerichtliche Analyse.

Zerstörung d. organischen Substanzen für d. Unters. auf mineralische Gifte (Denigès) 72. — Nachw. v. Arsen (Giudice) 1078.

Technische Analyse.

Unters. v. Mischungen aus Portlandcement u. Schlackenmehl (Beck) 73. — App. zur Best. d. spez. Gew. v. Cement (Beck) 73. — Analyse d. hellen u. dunklen Torfes (Borntträger) 73. — Bestimmung d. Qualität d. Weizenklebers (Liebermann) 74. — Verw. d. Kopierpresse bei Ermittelung v. Schriftfälschungen (Habermann u. Oesterreicher) 144. — Unters. v. Portlandcement (Fresenius) 232. — Unters. u. Beurteilung v. Safran, Pfeffer u. Honig (Hilger) 232. — Kalorimetrische Untersuchung von Brennmaterialien (Lunge) 378; (Hempel) 1341. — Bestimmung d. Kartoffelmehls in Hefe (Hebebrand) 545. — Ermittelung d. Hafermehlgehaltes im Haferkakao (Goske)

603. — Probenahme u. Wasserbest. bei Holzstoff u. ähnlichen Stoffen (Thörner) 1179. — Best. d. industriellen Wertes d. Gerbstoffe zur Fabrikation d. Leders (Beltzer) 1179. — Benzin d. Handels (Rabinovitsch) 1308. — App. zur Best. d. Calciumcarbids (Formenti) 1341. — Kalorimetrie d. Brennmaterialien (Hempel) 1341. — Probenahme v. Holzstoff (Falck) 1342.

XIII. Technische Chemie und Patente.

Allgemeines.

Widerstandsfähige Träger für katalytische Zwecke (Neuendorf) 504*. — Die Benzinbrände in d. chem. Wäschereien (Richter) 786. — Anw. d. physik. Chemie in d. chem. Technik (Jorissen) 1425.

Apparate.

Unters. u. Reinigung d. Kesselspeisew. (Pfeifer) 895.

Elektrochemie.

Erzeugg. dunkler elektrischer Entladungen (Ortt) 76*. — Aluminium- od. Magnesiumkontakte (Elektro-Metallurgie) 156*. — Röhrenförmige Elektrodenschutzvorrichtung (Nettl) 286*. — Aluminiumdarst. (Haber und Geipert) 378. — Bei der elektrolytischen Darst. v. Alkalihypochloriten u. -chloraten erreichbare Strom- u. Energieausbeuten (Foerster u. Müller) 379. — Elektrolytische Behandlung des Zinns (Nauhardt) 604. — Elektrochem. Metallindustrie Deutschlands (Danneel) 834; (Höpfner) 1078. — Anodenbürste für Handgalvanisierung (Wilson) 840*. — Theorie d. elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden (Egli) 896. — Elektrolytische Zers. v. Salzlsgg. (Edser u. Wildermann) 1136*. — Vakuumapp. zur Elektrolyse v. Lsgg. (Barnes) 1188*.

Technologie des Wassers.

Filtration durch Sand (Spring) 1179. — Sauerstoffaufnahme d. W. (Oesten) 1255.

Wasser- und Abwässerreinigung.

Bariumaluminat als Kesselsteinmittel (Arth) 1255. — Wrkg. ätzender Fll. auf die Wasserreinigung (Eddy) 1283.

Metalloide.

Reform d. Bleikammerprozesses (Meyer) 144. — Schwefelsäure u. ihre Fabrikation (Knietsch) 282. — Darst. v. Schwefelsäure (Uebel) 286*. — Technologie d. Anhydridverf. (Häussermann) 380. — Darst. u. Konzentration v. Schwefelsäure (Friedländer) 504*. — Darst. v. Schwefelsäureanhydrid (Haen) 608*. — Darst. v. Sulfurylchlorid (Wohl u. Ruff) 837*. — Elektrolytische Darst. v. Hydrosulfiten (Frank) 837*. — Theorie u. Praxis des Bleikammerprozesses (Meyer) 1079. — Bleikammerprozeſs (Lunge) 1079. — Rentabilität d. Schwefelsäuregewinnungsmittels d. Anhydridverfahrens (Lüty u. Niedenführ) 1079. — Theorie d. Bleikammerprozesses (Riedel) 1379.
App. zur elektrolytischen Darst. v. Fluor (Soc. Poulenc frères etc.) 1082*.
Fabrikation v. Salpetersäure (Volney) 380.
Gewinnung eines Ammoniumnitratnatriumnitratgemisches (Skoglund) 149*. — Einw. v. Ammoniak auf Eisen (Pennock u. Morton) 1180.
Gewinnung v. gereinigtem, geschmolzenem Cyanid (Stafsfurter chem. Fab.) 504*. — Darst. v. Carbid (d'Orlowsky u. de Vulitch) 837*. — Kontinuierliche Gewinnung v. Kohlensäure u. Kalk aus kohlensaurem Kalk (Westmann) 1186.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

In einem elektrolytischen Alkaliwerke erforderliche Analysen (James u. Ritchey) 1425.
Darst. v. Cyannatrium (Stafsfurter chem. Fab.) 1032*. — Elektrolytische Fabrikation v. Natronlauge (Rhodin) 1256.
Auflsg. d. Sylvins aus Hartsalz (Morck) 608*. — Verarbeitung v. Carnallit (Tietjens) 838*. — Brikettierung v. Cyankalium (Stafsfurter chem. Fab.) 1031*.
Darst. v. Alkalicyanid (Stafsfurter chem. Fab.) 76*.
Herst. von Calciumcarbid (Kontinentale Hochofengas-Gesellschaft) 336*. — Darst. d. Erdalkalisuperoxydhydrate (Joubert) 504*. — Gewinnung d. Erdalkalihydroxyde auf elektrolytischem Wege (Brochet u. Ranson) 838*.

Fabrikation v. Bariumdioxyd (Martin) 737*. — Gewinnung v. Chlorbarium aus Rückständen (Chem. Fab. Innerste Thal) 738*.
Umwandlung v. Strontiumsulfat u. anderer schwer löslicher Sulfate in die entsprechenden Carbonate (Gärtner) 1428*.
Schwefelsaure Thonerde v. hoher Reinheit u. leicht u. klar löslicher krystallisierter Form (Bock) 1427*.

Glas- und Thonwaren.

Reduktions- u. Oxydationsvorgänge im schmelzenden Glase (Rauter) 380. — Schmelzbarkeit v. Silikaten u. Boraten (Granger) 546. — Erzeugung v. Glas (Ges. zur Verwertung d. Patente) 1260*.
Abgabe v. Schwermetallen v. irdenen u. emaillierten Gefäfsen an Essigsäure (Lehmann) 787.

Phosphate, Dünger.

Verhütung d. Entweichens v. Siliciumfluorid bei d. Aufschliefsung v. Phosphaten (Douglas) 287*. — Herst. eines Düngemittels aus Sulfitzellstoffablauge und Thomasphosphatschlackenmehl (Arlt) 446*. — Verwertung d. Ablaugen aus Sulfitzellstofffabriken zur Herst. v. Düngemitteln (Knösel) 955.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Herst. v. Cement (Wuth) 388*. — Herst. v. gelöschtem Kalk (Michaelis) 388*. — Herst. v. Bau- u. Isoliermaterial (Haacke) 388*. — Zulkowski'sche Theorie über Glas u. hydraulische Bindemittel (Glaessner) 1181.
Trennen der bei d. Auslaugen v. Erzen mit Salzsäure erhaltenen Chloride (Cohn u. Geisenberger) 612*.

Salze schwerer Metalle.

Herst. v. Alkalibichromat (Spence, Sheaver u. Craig) 505*. — Verarbeitung v. zink- u. kieselsäurehaltigen Stoffen (Doosemagen) 552*. — Auslaugen v. Erzen mit Schwefelsäure (Cohn u. Geisenberger) 900*. — Trockene Sulfatisierung von Magnesium, Nickel, Kupfer in Erzen (Siemens & Halske) 900*. — Reduktion d. Bariummanganite (Limb) 1082*.
Elektrolytische Darst. von Kupfersulfat (Palas, Cotta u. Gonin) 287*.

Metallurgie.

Allgemeines.

Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen (Whitlock) 448*. — Rolle v. Aluminium in Ofenschlacken (Ward) 1256.

Aufbereitung.

Abröstung v. fein zerkleinertem Sulfiderz (Pape u. Witter) 1430*.

Eisen.

Unmittelbare Eisenerzeugung (Otto) 835.
Cementation des Eisens durch Silicium (Lebeau) 604. — Einw. v. Reagenzien auf amorphes Silicium (Lebeau) 604. — Auflösende Kraft der Phosphorsäure (Byrom) 835. — Entfernung d. Schwefels aus d. Koks u. Roheisen im Cupolofen (Reusch) 1256.
Chromsiliciumstahl (Caspar u. Oertel) 84*. — Herst. von leicht schweifsbarem und härtbarem Kobaltstahl (Pruszkowski) 1083*. — Nickelstahl zur Darst. einseitig konzentrierter Panzerplatten (Comp. des Forges de Chatillon) 1139*.

Übrige unedle Metalle.

Zinkhydrosulfit (Farbwerke) 1031*. — Ofen zur Gewinnung von Zink (Casoretti und Bertani) 1084*. — Kupfer-Zinklegierung (Wheatley) 1886*.
Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Abfällen (Bergs) 156*. — Zinnblech- und Flaschenkapselmanufaktur (Granja) 381. — Entzinnen von Metallabfällen (Matthews u. Davies) 692*.
Elektrolytische Gewinnung von reinem Kupfer (Tossizza) 448*. — Aufschliefsen von zink- und bariumhaltigen Kupferschlacken (Chem. Fab. Innerste Thal) 692*.
Darst. u. Gebrauch von metallischem Natrium (Darling) 604. — Bleihaltige Bronze (Bailey) 1283.

Edle Metalle.

Chlorieren von gold- u. silberhaltigen sulfidischen Erzen (Hildt) 156*. — Herst. von Silber-, Zinn-, Blei-, Goldniederschlägen (Elektro-Metallurgie) 448*. — Silberparanukleïnverbb. (Basler chem. Fab.) 505*. — Beim Rösten silberhaltiger Zinkblenden eintretende Verluste an Edelmetall (Sander) 1182. — Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation (The International Metal) 840*. 1386*. — Vorrichtung zur Gewinnung von Gold aus Seew. (Bull u. Watting) 1084*.

Verarbeitung der Metalle.

Verzinken eiserner Gegenstände (New process coating) 388*.
Herst. von Kupfer-, Zink-, Messing- und

Bronzeniederschlägen (Elektro-Metallurgie) 508*.

Zuckerfabrikation.

Veraschen v. organ. Substanzen (Szamek) 1082*.
Bei welchem Feuchtigkeitsgehalte d. Bodens keimen die Rübenknäuel am besten? (Procházka) 605.
Verbesserungen in der Zuckerraffinerie während d. letzten 25 Jahre (Patterson) 144. — Decken v. Zuckerbroden mittels der Zentrifuge (Kaczorowski) 508*. — Reinigung von Diffusions- u. Rübenrohsäften (Lemkuhl) 552*. — Zus. der aus hellem Torf gewonnenen Zuckermelasse (Bornträger) 605. — Zerstörung von Zucker bei d. Verarbeitung der Ablaufsirupe (Claassen) 835. — Raffinosebest. (Reinhardt) 836.

Kohlehydrate.

Fabrikation d. Maisstärke (Archbold) 605. — Herst. v. Stärke (Leconte u. Comp. electro. etc.) 612*.
Gewinnung v. Arrowroot (Leuscher) 605.

Produkte der Gärung.

Gewinnung v. Spiritus und Preßhefe aus stärkehaltigem Material (Barbet) 444*. — Getrocknete Branntweinschlempen (Dietrich) 787.
Analyse eines Antiseptikums für Bier (Jean) 546. — Ob ein Bier pasteurisiert ist? (Bau) 546. — Für d. Brauereibetrieb empfohlene Desinfektionsmittel (Will) 836. — Zus. finländischer Biere (Aschan) 897. — Prodd. der Fäulnis der Gerste (Lermer) 955. — Analyse d. Darrmalze (Prior) 1379.
Gipsen d. Weins (Magnier de la Source) 381. — Bulgarische Weine (Petkow) 381. — Naturweine d. Jahres 1900 aus d. preußischen Weinbaugebieten (Windisch) 546. — Sizilische Muskat- und Malvasiaweine (Boes) 787. — Die Mannitgärung des Weins (Schidrowitz) 836. — Obstweinbereitung (Hotter) 1028. — Altmachen von Wein (Ivison und O'Neale) 1136*.
Schnellessigbildner als Laboratoriumsapp. (Schrader) 1283.
Alkoholische Gärung d. Mostes d. indischen Feige (Ulpiani u. Sarcoli) 144. — Verzögernder Einfl. von Aldehyden auf die Reife v. Trinkbranntwein (Hewitt) 605. — Gewinnung v. Glycerin u. Ammoniak aus Destillationsrückständen vergorener Massen (Sudre u. Thierry) 1084*.

Fette und Wachs.

Fll. Fettsäuren in Fetten und Ölen (Laue) 145. — Behandlung v. Fettkörpern zwecks Umwandl. d. Ölsäure in feste Fettsäuren (Magnier, Brangier u. Tissier) 155*. — Entsäuern u. Klären v. Fetten (Jüssen) 155*. — Leinöl u. seine Verfälschungen (Mac Ilhiney) 233. — Margarine-Fabrikation (Pollatschek) 233. 1379. — Russische Öle und Fette (Shukoff) 234. — Margarine, welche beim Braten das der Naturbutter eigentümliche Brataroma entwickelt (Sprinz) 288*. — Kokosbutter (Pollatschek) 547. — Destillation von Fettsäuren (Kassler) 788. 1030. — Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen (Lippert) 788. 1030. — Mineralölanalyse und Mineralölfabrikation 1901 (Singer) 788. 1029. 1379. — Fette uud fette Öle (Bornemann) 788. 1029. 1379. Reaktionstemperatur v. Ölen m. Schwefelsäure (Sherman, Danziger und Kohnstamm) 1079. — Acidität u. Rancidität von Nahrungsmitteln (Soldaini) 1380. — Oxydierte Öle (Lewkowitsch) 1425. — Die analyt. Konstanten von Klauenfett, Talg und Pferdefett (Gill u. Rowe) 1425.
App. zur Herst. einer freie Kohlensäure enthaltenden sauren Harzseife (Culmann) 155*. — Leinölseifen (Vulté u. Gibson) 1080.
Destillations- u. Raffinationsmethoden der Schmierölfabrikation (Aisinman) 547. — Verharzungsfähigkeit bei d. Schmierölen (Gill) 1426.

Organische Präparate verschiedener Art.

Darst. von o-o-Dinitrodiphenyl (Ullmann) 77*. — Darst. von Acetyljonon (Haarmann u. Reimer) 77*. — Darst. von β-Jonon (Haarmann und Reimer) 77*. — Herst. v. Kohlenwasserstoffen d. Benzol-, Naphtalin- u. Anthracenreihe aus Metallcarbiden (Bradley und Jacobs) 77*. — Darst. v. Isatosäure (Farbwerke) 78*. — Verbb. des 1-Phenol-2,8-dimethyl-5-pyrazolon u. seiner Derivv. m. Aminooxybenzoësäureestern (Einhorn) 78*. — Überführung von α-Alphylidoanthrachinonen in akridinartige Substanzen (Farbenfabriken) 78*. — Darst. v. Salzen d. Phenazthioniums (A.-G. für Anilinfab.) 79*. — Darst. von Jodchinin und Jodcinchonin (Ostermayer) 80*. — Darst. v. (4,5)-Diacetyldiaminouracil (Boehringer u. Söhne) 80*. — Darst. von Mesojodakridin (Kalle & Co.) 80*. — Darst. v. α-β-γ-δ Tetraphenylpiperazin (Schmidt) 81*. — Darst. von am Stickstoff acidylierten Indoxylsäureestern (Farbwerk Mühlheim) 82*.

— Darst. v. Diacetindigweifs (Vorländer und Drescher) 82*. — Darst. tertiärer Basen der Diphenylreihe (Rosenthal) 83*. — Darst. tertiärer Basen (Rosenthal) 83*. — Darst. v. Salicylsäureglycerinester (Täuber) 83*. — Darst. von Brom-β-aminoalizarin (Badische) 83*. — Darst. von Trinitrobenzoësäure aus Trinitrotoluol (Chem. Fab. Griesheim) 149*. — Gewinnung eines Gehirnbestandteiles (Zerbe) 150*. — Oxydation von Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe (Badische) 150*. — Darst. von Essigsäureanhydrid (Farbenfabriken) 150*. — Darst. von Nitroresorcin (Kalle & Co.) 151*. — Phenylglycin-o-carbonsäure (Badische) 151*. — Darst. stickstoffhaltiger alkalilöslicher Naphtalinderivate (Farbwerke) 151*. — Darst. von Mesonitroanthracen (Farbenfabriken) 235*. — Darst. v. Homologen des Jonons (Haarmann und Reimer) 235*. — Trennung d. bei der Einw. v. Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren in schwefelreiche u. schwefelärmere Verbb. (Ichthyol-Ges.) 235*. — Darst. von Acidylderivv. des Phenylglycin-o-carbonsäuredialkylester (Badische) 337*. — Darst. von Pseudojonon (Kaiser) 337*. — Darst. v. Nitroaminoanthrachinonderivaten (Farbenfabriken) 337*. — Darst. v. Phenylglycin-o-carbonsäure (Vorländer und Schilling) 338*. — Darst. p-halogensubstituierter Oxyanthrachinone (Farbenfabriken) 338*. — Darst. v. Dihydropyrrolen aus Pyrrolen (Dennstedt) 338*. — Darstellung einwertiger cyklischer Alkohole (Farbwerke) 385*. — Reduktion aromatischer Nitrokörper (Boehringer u. Söhne) 386*. — Überführung der substituierten Benzylchloride (Chem. Fab.) 445*. — Trennung v. Jonon und Janthon (Haarmann und Reimer) 445*. — Darstellung v. Zimmtsäurebenzylester (Kalle & Co.) 445*. — Darstellung v. Bromderivaten der Anthracenreihe (Badische) 446*. — Herst. von Azoxykörpern auf elektrolytischem Wege (Farbwerke) 446*. — Gewinnung entfärbten Eiweifses (Holtschmidt) 448*. Gewinnung von reinen nativen Eiweifsstoffen (Chem. Fab. Merck) 448*. — Herst. von Bleikarbonat oder Bleisulfat (Eyles, Rapelye und Applegate) 448* — Gewinnung v. konzentrierter rein. Essigsäure (Jürgensen u. Bauschlicher) 506*. — Überführung von Nitroanthrachinonderivv. in Bromaminoanthrachinonderivv. (Badische) 506*. — Darst. von Chloralbromalharnstoff (Kalle & Co.) 547*. — Darst. v. Thioxanthin (Boehringer und Söhne) 548*. — Herst. v. Acidylderivv. d. Chinaalkaloide (Ver. Chininfab.) 548*. — Darst. von Sulfosäuren dialkylierter p-Amino-p$_1$-oxydialphylamine (Anilinfarben- und Extraktfabr.) 549*. — Darst. von Homologen d. Xanthins (Boehringer u. Söhne) 549*. — Darst. einer Monosulfosäure d. Dinitrocarbazols (Wirth u. Schott) 608*. — Nitroderiv. d. Carbazols (Wirth) 608*. — Darst. v. Pseudotropin (Merck) 609*. — Aminosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe (Farbwerke) 686*. — Trennung v. o-Nitrobenzylalkohol und o-Chlorbenzylalkohol (Chemische Fab. Griesheim) 686*. — Darstellung von chinasaurem Hexamethylentetramin (Chem. Fab. Aktien) 687*. — Darst. v. mit Brom, bezw. Jod ausgiebig substituierten Eiweifskörpern (Pharm. Inst. Gaus) 688*. — Herst. poröser Kontaktmassen für katalytische Prozesse (Akt.-Gesellschaft für Zink-Industrie) 737*. — Hochkonzentration spezifisch schwerer Laugen (Commandit-Ges.) 737*. — Darst. v. Methylencitronensäure (Chem. Fab. auf Aktien) 738*. — Verbb. d. Spaltungsprodd. d. Proteïnstoffe mit aromatischen Oxy- oder Aminoverbb. (Zühl & Eisemann) 738*. — Umwandlung v. Tannin in Gallussäure (Calmette) 739*. — Guanidinsulfosäuren d. Naphtalinreihe (Farbenfabriken) 789*. 790*. — Darst. von Chloroform in ununterbrochenem Betriebe (Besson) 789*. — Herst. v. Acidylderivv. d. Chinaalkaloide (Ver. Chininfab. Zimmer & Co.) 790*. — Darst. v. Benzoyllupinin (Merck) 790*. — Darst. einer Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure (Farbenfabriken) 791*. — Darst. von ω-Cyanmethylanthranilsäureester (Badische) 791*. 838*. — Verbb. des Akroleïns mit Stärke, Dextrin, Gummiarten oder Proteïnstoffen (Kalle & Co.) 899*. 1342*. — Darst. v. Jodderivv. aromat. Aminosulfosäuren (Kalle & Co.) 899*. — Darst. aromatischer Sulfinsäuren (Basler Chem. Fab.) 959*. — Darst. v. Mononitrodihydrophenanthren (Schmidt) 959*. — Herst. dialkylierter Amide der Isovaleriansäure (Liebrecht) 959*. — Reduktion aromat. Nitrokörper zu Aminen (Boehringer & Söhne) 960*. 1138*. — Agaricindi-p-phenetidid (Riedel) 1082*. — Darst. v. Dimethylentartrat (Chem. Fab. auf Aktien) 1082*. — Darst. v. as-Nitro-m-phenylendiamin (A.-G. f. Anilinfab.) 1083*. — Darst. von Anthranilsäure (Basler chem. Fab.) 1083*. — Darst. fester, wasserl. Silberverbb. d. Proteïnkörper (Farbwerke) 1083*. — Komplexe organ. Chromoxyverbb. (Eberle) 1137*. — Darst. v. Pseudojonon (Haarmann & Reimer) 1137*. — Darst. von Jonon (Haarmann & Reimer) 1137*. — Gewinnung v. Essigsäure aus rohem Holzessig

(Glock) 1138*. — Darst. v. Anthranilsäure aus Sulfoanthranilsäure (Kalle & Co.) 1138*. — Abscheidung neutraler sauerstoff-, bzw. schwefelhaltiger Verbb. d. Dialphylenoxydgruppe aus Teerkohlenwasserstoffen (A.-G. für Teer- u. Erdölind.) 1138*. — Darst. v. Phtalylhydroxylamin (Basler chem. Fab.) 1183*. 1184*. — Fabrikation d. Äthylenverbb. (Henry) 1257. — Darst. einer Verb. v. Antipyrin u. Saccharin (Lumière) 1287*. — Alkylierte Akridinfarbstoffe (Vorländer u. Drescher) 1287*. — Reduktion v. Indigo mit Ammoniak und Metallen (Chem. Fab.) 1287*. — In α-Stellung chlorierte oder bromierte Derivv. des Anthrachinons (Farbenfabriken) 1342*. — Freie Hydroxylgruppen enthaltende Pyrazolonderivv. d. Naphtalinreihe (Farbenfabriken) 1381*. — 2,7-Aminonaphtolsulfosäure (Cassella & Co.) 1382*. — Cinnamylchininchlorhydrat (Kalle & Co.) 1382*. — Gewinnung der wirksamen Substanz d. Nebenniere (Takamine) 1386*. — Acidylderivv. d. Chinaalkaloide (Ver. Chininfab.) 1428*. — Schwermetallhaltige Pankreaspräparate (Chem. Fabrik Rhenania) 1480*.

Gesundheitspflege.

Herst. gg. saure Fll. widerstandsfähiger Proteïntannate (Hell & Co.) 155*. — Medizin. Schutzkörper (Merck) 1385*. — Heilserum gg. Zuckerkrankheit u. dgl. (Merck) 1386*.

Desinfektion.

Desinfektion v. Müllabfällen (Messinger) 84*. — Reinigen v. Abwässern (Kröhnke) 236*. — Reinigen v. Zuckerfabrikwässern mittels d. Oxydationsverfahrens (Dunbar) 381.

Nahrungsmittel.

Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg (Niederstadt) 381. — Darst. v. in W. leicht löslichen, beständigen Alkalisalzen (Kalle & Co.) 687*. — Bluteiweifspräparat (Diefenbach) 692*. — Nährmittel (Krause) 692*. — Konservieren v. Eiern (Borowski) 740*. — Konservierung von Nahrungsmitteln (Bache-Wiig) 740*.

Färberei.

Theorie des Färbeprozesses (Gnehm und Kaufler) 1182.

Allgemeines.

Losungstheorie d. Farbstoffe (Brown und Mac Crae) 145.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Gewinnung entfärbten Eiweifses (Holtschmidt) 156*. — Entfärbtes Eiweifs (Holtschmidt) 612*. — Anw. v. Kaliumpermanganat zum Bleichen organischer Stoffe (Schmidt) 955. — Bleichen von tierischen Webfasern (Chem. Fab. Opladen) 1082*. — Bleichverfahren (Schultz) 1260*. — Wollbeizen (Eberle u. Ulffers) 1380.

Theorie des Färbens (Knecht) 956. — Schweflige schwarze Farben u. deren Einfl. auf Cellulose (Matos) 956. — Oxycellulose im Zeugdruck (Kurz) 956. — Färbevorgang (Zacharias) 1080. — Befestigung v. Farbstoffen auf pflanzlichen Fasern (Tedesko) 1183*.

Färben, Appretieren, Drucken.

Tannindigotin (Kurz) 1257. — Beizfärberei (Liebermann) 1257. — Drucken mit Schwefelfarbstoffen (Fischer) 1283. — Färbetheorie (Wegscheider) 1284. — Färbeprozefs (v. Georgievics) 1284. — Anw. der Schwefelfarbstoffe in d. Färberei (Paul) 1284.

Farbstoffe, künstliche.

Darst. substantiver Polyazofarbstoffe (Kalle & Co.) 84*. — Darst. grüner Trisazofarbstoffe (Farbwerke) 84*. — Darst. v. Dihalogenderivv. d. 1,5-Diaminoanthrachinondisulfosäure (Farbenfabriken) 85*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus Acetyl-β_1-α_2-aminonaphtol-β_4-sulfosäure (Oehler) 85*. — Darst. v. primären Diazo-, bzw. Polyazofarbstoffen aus 2,5-Aminonaphtol 7-sulfosäure (Ges. f. chem. Ind.) 85*. — Darst. substant. Azofarbstoffe aus Dioxydinaphtyläthylendiaminsulfosäure (Farbenfabriken) 85*. — Darst. eines substantiven sekundären Disazofarbstoffs aus Nitroaminokresolmethyläther (A.-G. f. Anilinfab.) 85*. — Darst. von Tetraaminoanthrachinonsulfosäuren (Farbwerke) 86*. — Darst. d. Chinizaringrünreihe (Farbenfabriken) 86*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Gruppe d. Thiazins (A.-G. f. Anilinfab.) 87*. — Darst. von Thiazinfarbstoffen aus Phenanthrenchinon (Fries) 88*. — Übersicht d. neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anw. in d. Färberei (Reverdin) 145. 1258. — Darst. v. Disazofarbstoffen für Baumwolle aus α_1-α_2-Naphtylendiamin-β_3-, bezw. β_4-sulfosäure (Cassella & Co.) 151*. — Darst. substantiver Monoazofarbstoffe aus β_1-Benzoylamino α_2-naphtol-β_4-sulfosäure (Farbenfabriken) 151*. — Darst. v. schwefelhaltigen Farbstoffen aus m-Toluylendiamin mit Phtalsäure (Geigy)

152*. — Darst. grüner Farbstoffe der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 152*. — Darst. v. substantiven Polyazofarbstoffen aus m-Toluylendiaminsulfosäure (Oehler) 152*. — Darst. brauner Monoazofarbstoffe für Wolle aus Mononitro-o-aminophenolsulfosäure (Farbwerke) 152*. — Darst. brauner, schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe (Badische etc.) 153*. — Darst. eines schwarzen, direkt färbenden Bamwollfarbstoffs (A.-G. f. Anilinfabr.) 153*. — Darst. v. Schwefelfarbstoffen (Farbwerke) 153*. — Darst. basischer Farbstoffe (Farbenfabriken) 154*. — Darst. eines braunen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs (Koetzle) 154*. — Darst. blaugrüner, beizenfärbender Farbstoffe (Badische etc.) 236*. — Die substantiven Schwefelfarbstoffe (Pollak) 285. — Substantive schwefelhaltige Farbstoffe (The Clayton Aniline Co.) 287*. — Darst. v. stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 287*. — Darst. eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffs (A.-G. f. Anilinfab.) 288*. — Darst. eines braun, direkt färbenden Baumwollfarbstoffes (Badische etc.) 288*. — Schwarzer, substantiver Baumwollfarbstoff (Badische etc.) 288*. — Darst. v. Farbstoffen d. Naphtakridinreihe (Ullmann) 339*. — Einführung v. Aminresten in 1,4-Nitrooxyanthrachinonsulfosäure (Farbenfabriken) 339*. — Darst. v. stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Naphtalinreihe (Farbenfabriken) 340*. — Darst. echter, substantiver, schwefelhaltiger Farbstoffe (The Clayton etc.) 386*. — Darst. schwarzer, Baumwolle direkt färbender Farbstoffe (A.-G. f. Anilinfab.) 386*. — Darst. von Rufs (Wegelin) 387*. — Darst. von Polyazofarbstoffen (Cassella & Co.) 446*. — Darst. v. Schwefelfarbstoffen (Farbwerke) 447*. — Darst. eines schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs (Kalle & Co.) 447*. — Darst. grünblauer Wollfarbstoffe d. Triphenylmethanreihe (Farbwerk Mühlheim) 447*. — Darst. substantiver Azofarbstoffe aus Dioxycarboxylmethylendinaphtylamindisulfosäure (Farbenfabriken) 447*. — Darst. grüner Farbstoffe d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 506*. — Darst. halogensubstituierter Diaminoanthrachinonsulfosäuren (Badische etc.) 507*. — Darst. eines blauen Diphenylnaphtylmethanfarbstoffs (Maron) 507*. — Darst. eines grünen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs aus p-Nitranilin (Badische etc.) 508*. — Darst. v. schwarzen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen (Geigy & Co.) 508*. — Darst. v. Farbstoffen d. Anthracenreihe (Badische etc.) 550*. — Farbstoff aus Dibrom-1,5-diaminoanthrachinon (Badische etc.) 550*. — Darst. grüner Farbstoffe d. Anthracenreihe (Farbwerke) 550*. — Darst. eines Diazofarbstoffs für Wolle aus o-p-Diaminophenol-o-sulfosäure (Farbwerke) 550*. — Darst. eines roten, zur Bereitung v. Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs (Farbwerke) 550*. — Darst. grüner, substantiver Schwefelfarbstoffe aus Alphylsulfon-p-aminophenolen (Chem. Fab. Sandoz) 551*. — Darst. eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffs (A.-G. f. Anilinfab.) 551*. — Darst. acylierter, asymmetrischer Dialkylrhodamine (Farbwerke) 551*. — Darst. v. Mono- u. Dibromindigo (Rathgen) 551*. — Darst. eines violettroten Indigofarbstoffs (Badische etc.) 552*. — Verbesserung der Lichtechtheit der Baumwollfarbstoffe (Krais) 606. — Darst. v. blauen Safraninazofarbstoffen (Kalle & Co.) 609*. — Darst. basischer Farbstoffe (Farbenfabriken) 610*. — Darst. v. Farbstoffen d. Naphtakridinreihe (Ullmann) 610*. — Schwefelhaltige Farbstoffe aus m-Toluylendiamin u. Phtalsäure (Geigy & Co.) 610*. — Darst. v. Farbstoffen mittels aromatischer Aminobenzylbasen (Farbwerke) 612*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Nitroso-m-toluylendiamin (Cassella & Co.) 688*. — Lackbildende Ketonfarbstoffe aus 1,8-Dioxynaphtalin (Lange) 688*. 689*. — Darst. eines schwarzen Schwefelfarbstoffs (Epstein) 689*. — Darst. echter substantiver Farbstoffe (The Clayton Aniline etc.) 689*. — Darst. direkt färbender, schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe (Chem. Fab. v. Heyden) 690*. — Darst. eines blauen Schwefelfarbstoffs aus einer Sulfosäure d. Dimethyl-p-amino-p_1-oxydiphenylamins (Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy) 690*. — Darst. v. Indigodiessigsäure u. v. Indigo (Badische) 690*. — App. zur Erzeugung v. Formaldehyddämpfen (Dussaix) 691*. — Darst. v. Indigofarbstoffen u. Indigoleukokörpern aus Alphylaminomalonsäureestern (Badische) 691*. — Darst. v. Tetraoxynaphtalin aus Alizarinschwarz (Badische) 691*. — Darst. orangegelber Farbstoffe d. Akridinreihe (A.-G. f. Anilinfab.) 739*. — Darst. brauner, schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe aus Azofarbstoffen (Geigy & Co.) 739*. — Darst. blaugrüner Schwefelfarbstoffe (Cassella & Co.) 739*. — Darst. basischer Farbstoffe (Farbenfabriken) 740*. — Darst. eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffs (A.-G. f. Anilinfab.) 740*. — Darst. v. sekundären, Baumwolle direkt färbenden Diazofarbstoffen (Farbenfabriken) 791*. — Monoazofarbstoff aus o-Nitranilin-p-sulfosäure (Farbwerke)

792*. — Darst. schwefelhaltiger Farbstoffe aus Derivv. d. Amino-o-oxybenzoësäuren (Chem. Fab. v. Heyden) 792*. — Darst. eines blaugrünen Farbstoffs d. Anthracenreihe (Badische) 839*. — Darst. eines blauen Farbstoffs d. Anthracenreihe (Badische) 839*. — Darst. schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe (Köchlin) 840*. — Darst. eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs (Kalle & Co.) 840*. — Darst. v. Farbstoffen mittels aromatischer Aminobenzylbasen (Farbwerke) 900*. — Ermittelung einiger d. gebräuchlichsten Farbstoffe auf d. Faser (Dreher) 957. — Vidalschwarz u. Anilinschwarz (Vidal) 957. — Darst. v. Farbstoffen mittels aromatischer Aminobenzylbasen (Farbwerke) 960*. — Farbstoffe d. Akridinreihe (Anilinfarben- u. Extraktfab.) 1032*. — Stickstoffhaltige Farbstoffe d. Anthracenrenreihe (Farbenfabriken) 1032*. — Fortschritte in der Anw. d. Anilinschwarz (Schmid) 1080. — Licht u. Farbstoff (Silbermann) 1080. — Substantive Disazofarbstoffe aus p-p-Diaminodiphenylharnstoffdisulfosäure (Farbenfabriken) 1083*. 1383*. — Darst. v. Indigo (Badische) 1084*. — Farbstoffe d. Anthracenreihe (Farbwerke) 1084*. — Blaue, beizenfärbende Oxazinfarbstoffe (Fries) 1139*. — Beizenziehende Disazofarbstoffe aus α_1-α_2-Naphtylendiamin (Badische) 1139*. — Gelber, vom Naphtakridin sich ableitender Farbstoff (Ullmann) 1139*. — Echte, substantive schwefelhaltige Farbstoffe (The Clayton Aniline Co.) 1140*. — Gelber, vom Naphtakridin sich ableitender Farbstoff (Ullmann) 1184*. — Darst. v. Baumwolle ohne Beize färbenden Polyazofarbstoffen (Kalle & Co.) 1184*. — Sekundäre Disazofarbstoffe aus Chlorderivv. d. o-Aminophenols (Badische) 1287*. — Farbstoffe d. Akridinreihe (Cassella & Co.) 1288. — Schwarzer, direkt ziehender Schwefelfarbstoff (Koechlin) 1288*. — Farbkörper aus Halogenoxymethylanthrachinon (Farbwerke) 1288*. — Monoacylverbb. d. Indoxylsäure u. d. Indoxyls (Badische) 1343*. — Substantiver, sekundärer Disazofarbstoff (A.-G. f. Anilinfab.) 1382*. — Beizenfärbender Monoazofarbstoff aus Pikraminsäure (Kalle & Co.) 1383*. — Blaue bis blaugrüne Farbkörper der Anthracenreihe (Badische) 1383*. — Reinigung d. Schwefelfarbstoffe (Kalle & Co.) 1384*. — Gelbbrauner Schwefelfarbstoff (Badische) 1384*. — Blaue u. violettblaue Schwefelfarbstoffe (Soc. anonyme) 1384*. — Substantive schwarze Schwefelfarbstoffe (Soc. anonyme) 1384*. — Stickstoffhaltige Farbstoffe d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1384*. — Substitutionsprodd. der Schwefelfarbstoffe (Farbenfabriken) 1385*. — Blaue bis grüne sauerfärbende Anthracenfarbstoffe (Badische) 1428*. — Substantiver schwarzer Schwefelfarbstoff aus d. Indophenol aus p-Phenylendiamin u. α-Naphtol (Soc. anonyme) 1428* u. 1429*. — Indigo aus α-Thioisatin (Geigy & Co.) 1429*.

Pflanzen- und Tierfarben.

Der Einfl. v. Indigorot beim Färben mit Indigo (Matthews) 957.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Best. der „Deckkraft" von Druckfarben (Valenta) 382. — Einw. von Licht auf farbigen Messinglack (Smith) 382. — Zus. v. Anstrichfarben und Farbstoffen (Toch) 606. — Rostschutzfarben (Andés) 606.

Tinte.

Ein antikes Tintenfafs (Leidié) 383.

Photographie.

Edinol (Eder) 547. — Rkk. (Lumière u. Seyewetz) 897. — Bildg. v. Negativen durch Einw. v. Dämpfen (Vignon) 1259. — Photographische Blau- u. Schwarzdruckpapiere (Cohn) 1426.

Harze und ätherische Öle.

Firnisfabrikation (Smith) 145. — Herst. einer kautschukartigen Masse (Cordner) 236*. — Analyse von Kautschukwaren (Heintz) 1080; (Frank u. Marckwald) 1182.

Faserstoffe.

Künstl. Seide (Thiele) 957.
Imprägnieren v. aus Asbestfasern u. dgl. hergestellten Gegenständen (Siemens & Halske) 448*. — Aufschliefsung zur Glühstrumpffabrikation dienender Rohmaterialien (Weifs) 899*.
Chem. Behandlung d. Lumpen zur Papierfabrikation (Beadle) 146. — Herst. celluloidartiger Massen (Farbwerke) 288*; (Zühl & Eisemann) 387*. — Verarbeitung von Sulfitzellstoffablaugen (Dorenfeldt) 686*.

Künstliche Massen.

Herst. celluloidartiger Massen (Zühl & Eisemann) 612*. — Herst. künstl. Steinmassen aus gebranntem Gips (Raspe) 792*. — Kunststeine aus Schlackensand u. hydraulischen Bindemitteln (Szuman) 1084*.

Holz.

Destillation d. Holzabfälle (Siermann) 383. — Imprägnieren von Holz (Straschun) 612*.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Asche d. Steinkohle (Fleury) 957.
Rumänisches Petroleum (Schultz) 1426. — Petroleum d. Handels (Kudisch) 1427.
Zus. des norwegischen Holzteers (Mjöen) 606.
Bildg. v. Ferrocyan aus Gaswasser (Donath) 146. — Schwere Kohlenwasserstoffe im Leuchtgas (Fritzsche) 1260.
Verh. v. Asbest in entleuchteten Flammen (Saubermann) 957.
Rauchentstehung und Rauchverhütung (Schmatolla) 383. — Analyse d. Hochofen- u. Generatorgase (Wencelins) 1380.

Sprengstoffe, Zündwaren.

Einfl. geringer Perchloratmengen auf die Explosion v. Schiefspulver (Kober) 146. — Herst. v. Ammoniaksalpetersprengstoffen (Sprengstoff-A.-G.) 792*

Leder und Gerberei.

Wirkg. von Gerbextrakten mit Bisulfiten auf Leder (Parker u. Gausser) 146.

Verschiedenes.

Zwei neue Waschmittel (Beythien) 146. — Darst. eines Flockwassers (Schwemmer) 1031*. — Eisen bei d. Verbrennung d. Tabaks (Ampola u. Jovino) 1380.
Erhöhung d. Zähigkeit, Dichte u. Festigkeit des Aluminiums (Rübel) 1260*.

Bibliographie.

Seite 74. 147. 234. 286. 383. 444. 607. 683. 898. 958. 1030. 1081. 1284. 1381.

Patente.

Seite 76. 149. 235. 286. 336. 385. 444. 504. 547. 608. 686. 737. 789. 837. 899. 959. 1031. 1082. 1136. 1183. 1260. 1287. 1342. 1381. 1427.

Nr. 1.
S. 1–88.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. A. Gawalowski, Adaptierung eines gewöhnlichen Wetterglases (Birne) zu einem Normalbarometer mit einfacher Nullpunktskorrektur 1. — Carl Nicolaysen, Ein einfacher Sublimationsapparat 1. — F. Girardet, Pipette zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten 1. — M. J. Stritar, Neue Form des Liebig'schen Kaliapparates 2. — Stscheglayew, Eine Methode, farbige Flammen herzustellen 2. — Ulrich, Wasch- und Trockenapparat für Gase 3.

Allgemeine und physikalische Chemie. Hermann Schlundt, Über die Dielektrizitätskonstanten reiner Lösungsmittel 3. — Felix Lengfeld u. James H. Ransom, Der Einfluſs elektrischer Wellen auf chemische Umsetzung 4. — Friedrich Kohlrausch, Über den Temperatureinfluſs auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen im Wasser 5. — E. Baur, Über das Reduktionspotential der Aldehyde 5. — Armin Tschermak, Über spektrometrische Verwendung von Helium 6. — Ch. M. A. Hartman, Über die erste Falte in der van der Waals'schen Fläche der freien Energie für Gemische zweier Stoffe 6. — Felix Lengfeld, Eine neue Ableitung der Formel $dT = \frac{0.02\,T^2}{L}$ 6. — Paul Rohland, Über die molekularen und Ionenreaktionen des Wassers 6. — P. F. Frankland und R. C. Farmer, Flüssiges Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel 7. — V. H. Veley und J. J. Manley, Einige Eigenschaften von Lösungen von Salpetersäure 7. — H. Wanner, Messung hoher Temperaturen 7. — F. Giesel, Über radioaktive Stoffe 8. — Julius Stieglitz, Über positive und negative Halogenionen 9. — W. R. Whitney und J. E. Ober, Die Fällung von Kolloiden durch Elektrolyte 9. — Karl Drucker, Die Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte. Berichtigung 10. — W. A. Kistiakowski, Unterss. über die Elektrochemie der Doppelsalze 10.

Anorganische Chemie. G. Oddo, Über Schwefelsäureanhydrid etc. 11. — P. von Sustschinsky, Unters. einiger Tellurjodate 11. — Giovanni Pellini, Unterss. über das Atomgewicht des Tellurs 11. — J. Mai, Über Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrat 12. — C. Councler, Über die vermeintliche Zerlegung des Elements Bor. Erwiderung an Herrn Professor Fittica 12. — Bohuslav Brauner, Stellung des Wasserstoffs im periodischen

System 12. — W. Ramsay, Vermu[illegible]lung eines höheren Wasserstoffoxyds als das Dioxyd 13. — C. W. Volney, Zers[illegible]r Chloride der Alkalimetalle 13. — Henri Moissan, Unters. des Ammoniumama[illegible]. — Guntz, Darstellung des Bariums 14. — Wilh. Heinr. Gintl, Darstellung k[illegible]rter Thonerde im elektrischen Schmelzofen etc. 14. — E. Baud, Verbb. des Alumin[illegible]ds mit Alkalichloriden 15. — B. D. Steele, Die Stelle der Metalle der seltenen E[illegible]r den Elementen 15. — J. Koppel, Alkoholhaltige Chromihalogenverbb. 16. — E[illegible] Itzig, Komplexe Verbb. der Uransäure 16. — Julius Friedrich Sacher, Z[illegible]etzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd etc. 17. — W. Herz, Hydroxyd [illegible]nk und Blei 18. — Fernand Meyer, Verbb. des Goldes mit Chlor 18. — Jas. Lewis Howe, Zur Kenntnis der Rutheniumverbb. 18.

Organische Chemie. G. Mez, Krystallographische Unters. einiger Derivate des Carbamids etc. 20. — F. J. P. van Calker, Krystallographische Unters. von Cytisin etc. 21. — P. v. Sustschinsky, Krystallformen einiger organischer Körper 21. — A. Trillat, Oxydation der ungesättigten Alkohole durch Kontaktwirkung 21. — C. Marie, Über die dioxyisopropylunterphosphorige Säure 21. — Theodor Curtius, Hydrazide und Azide organischer Säuren 21. 23. — K. J. P. Orton, Die Benzoylierung von Fettsäuren etc. 25. — A. Schweinberger, Reaktionsgeschwindigkeit in organischen Lösungsmitteln etc. 25. — Alfred Einhorn und Ludwig Klages, Über Abkömmlinge der β-Methylpimelinsäure 26. — J. H. Long, Optische Drehung gewisser Tartrate in Glycerin 26. — W. Ipatjew und Swiderski, Einwirkung von Natriummalonester auf Tribromide 27. — W. H. Perkin, Die Einwirkung von Salpetersäure etc. 28. — Bongert, Einwirkung einiger Säurechloride etc. 28. — Wilhelm Wislicenus und Heinrich Körber, Über die intramolekulare Verschiebung von Acylgruppen 29. — Emil Fischer und Rudolph Hagenbach, Spaltung racemischer Aminosäuren etc. 29. — Edmund O. von Lippmann, Zur Inversion des Rohrzuckers 30. — Adolf Jolles, Über Darstellung von Harnstoff etc. 30. — G. W. F. Holroyd, Die elektrolytische Reduktion von Nitroharnstoff 30. — Adolf Jolles, Bildung von Harnstoff etc. 31. — L. Francesconi u. A. Parrozzani, Ein Fall von Isomerie beim Hydroxylharnstoff 31. — M. Centnerszwer, Eigenschaften des flüssigen Cyans 32; Über die Ionisierungsfähigkeit des flüssigen Cyanwasserstoffs 32. — N. Zelinski und N. Lepeschkin, Über Dimethylhexamethylen aus Camphersäure 33. — W. H. Hurtley, Die Chlordibrom- und Dichlorbrombenzole 34. — H. O. Jones, Mitteilung über den Ersatz von Benzyl durch Methyl etc. 34. — Joh. Pinnow, Zur Darstellung tertiärer Aniline aus ihrem Halogenalkylaten 35. — Giacomo Ponzio, Oxydation der Hydrasoxime 35. — C. Häussermann und Oskar Schmidt, Abkömmlinge des Phenyläthers 35. — Alfred N. Cook, Derivate des Phenyläthers 36. — F. J. Pond, H. J. York u. B. L. Moore, Über α-Oxybenzylidenacetophenon 37. — C. Martini, Über die Chlorbrom-3-oxybenzoësäuren etc. 38. — G. Mazzara, Über den wasserfreien Methylester der Gallussäure 38. — P. Guarnieri, Einwirkung von Brom auf die Methyl- und Äthylester der Gallussäure etc. 38. — Paul Onnertz, Über einige Umwandlungsprodukte aus den beiden Nitrophtalsäuren 39. — Otto Buhlmann und Alfred Einhorn, Zur Kenntnis des Anthranils 40. — Oswald Schreiner und Edward Kremers, Die Charakterisierung und Klassifizierung der Sesquiterpene 41. — W. Ipatjew, Über die Isoprensäure 42. — H. Duval, Spezielle Einwirkung des Cyanchlorids auf Natriumcampher 42. — N. Zelinsky, Versuch einer Synthese des Campherringes etc. 42. — F. Mahla, Umlagerung etc. des Fenchimins durch Luftsauerstoff 42. — Oswald Schreiner u. W. R. Downer, Spezifische Gewichte und Ausdehnungskoeffizienten der ätherischen Öle 43. — F. Ullmann und W. Russel Forgan, Über Diphenylderivate 44. — F. Kehrmann und F. Wentzel, Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs etc. 44. — Martin Freund und Ludwig Mai, Zur Kenntnis des Artemisins 45. — St. v. Kostanecki und A. Różycki, Über α-Äthylluteolin 45; Über das 3,3′,4′-Trioxyflavon 46. — J. T. Hewitt, Zur Kenntnis der Oxoniumsalze 46. — G. Errera, Unterss. über gemischte Methenylverbb. 47; Zur Desmotropiefrage in der Pyridinreihe 47. — G. Errera und F. Perciabosco, Wirkung der Halogene, sowie des Bromcyanessigesters auf Natriumcyanessigester 48. — H. A. D. Jowett, Die Konstitution des Pilocarpins 50. — H. A. D. Jowett, Eine neue Synthese der α-Äthyltricarballylsäure 51. — Everhart Percy Harding, Die Reduktion von 2,4,5-Trimethylbenzalazin in alkalischer Lösung etc. 51. — A. Katzenellenbogen, Über p-Tolylpyridazin etc. 51. — Emil Fischer u. Georg Roeder, Synthese des Uracils etc. 53. — R. Nietzki und Josef Slaboszewicz, Neue Synthese der Fluorindine 54. — C. H. L. Schmidt, Bedeutung der Jodsäurebildung etc. 54. — Theodor Panzer, Einwirkung von Natriumäthylat etc. 55.

Physiologische Chemie. Paul Horst, Zur Kenntnis des Polygonum Persicaria 56. — Jean Friedel, Über die Chlorophyllassimilation im Herbste 56. — E. Jacobitz, Die Assimilation des freien, elementaren, Stickstoffs 56. — E. Charabot u. A. Hébert, Neue Unterss. über den Mechanismus der Esterifizierung bei den Pflanzen 56. — R. v. Zeynek, Erklärung 57. — Fr. Kutscher, Das proteolytische Enzym der Thymus 57. — Joseph Nerking, Einfluſs längeren Kochens etc. 57. — W. Huiskamp, Elektrolyse der Salze des Nukleohistons etc. 57. — Robert Arnstein, Aciditätsbestimmungen im Harn 58. — T. Saiki

u. G. Wakayama, Wirkung des Kohlenoxyds etc. 58. — K. Katsuyama, Einfluß einiger Gifte etc. 59. — R. O. Neumann, Die Wirkung des Alkohols als Eiweißsparer etc. 59. — P. Albertoni, Wirkung des Zuckers auf den Organismus 59. — Jacques Loeb, Einfluß der Wertigkeit etc. von Ionen auf ihre antitoxische Wirkung 59.

Medizinische Chemie. R. O. Neumann, Zur Frage der Resorption etc. des Plasmons im Vergleich zum Tropon, Soson und zur Nutrose 60.

Pharmazeutische Chemie. E. Carlinfanti, Unters. von Chinindisulfat 61. — Bernardino Tei, Eisenchinincitrat 61. — Paul Thibault, Das vermeintliche basische Wismutgallat des Arzneibuches 61. — Pr. Prunier, Wismutverbb. der organischen Säuren, welche in der Pharmazie angewandt werden 62. — Neue Arzneimittel etc. 62.

Mineralogische und geologische Chemie. E. G. Clayton, Inkrustierung von der Steingallerie der St. Pauls Kathedrale 62. — J. Samojloff, Über Hydrogoethit, ein bestimmtes Eisenoxydhydrat 63. — E. G. Clayton, Mitteilung über Asbest 63. — J. Loczka, Chemische Analyse zweier Magnesite 63. — J. H. van't Hoff, W. Meyerhoffer und Norman Smith, Unterss. über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafurter Salzlagers 64. — G. T. Prior, Den Grorudliten und Tinguaiten ähnliche Ägirin- und Riebeckitfeldspatgesteine etc. 64. — J. F. Kemp, Die titanführenden Eisenerze der Adirondacks 65. — J. Lorié, Brackische, eisenhaltige und alkalische Bodenwässer 65.

Analytische Chemie. A. Gawalowski, Ein neues Eprouvettengestell 66. — D. D. Jackson, Die photometrische Bestimmung von Sulfaten 66. — G. Allard, Bestimmung der Alkalipersulfate 66. — W. E. Burk, Quantitative Bestimmung des Fluors etc. 66. — Fritz Rieger, Zur Bestimmung der Phosphorsäure etc. 67. — O. Petriccioli u. Max Reuter, Volumetrische Bestimmung des Antimons in salzsaurer Lösung mit Permanganat etc. 67. — Lehmann u. Strohé, Über Silikatanalysen 68. — George Auchy, Bestimmung von Silicium in Stahl 68. — Harry E. Walters, Ammonpersulfat als Ersatz für Bleisuperoxyd etc. 68. — Fred Ibbotson u. Harry Brearley, Maßanalytische Bestimmung des Mangans 69. — Lawrence Dufty, Maßanalytische Bestimmung des Mangans 70. — E. Riegler, Eine einfache, rasch ausführbare, gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Chloride, der Chlorwasserstoffsäure, des Silbers und der Phosphate 70. — C. Neuberg und H. Wolff, Nachweis von Chitosamin 70. — A. J. J. Vandevelde und F. Leperre, Bestimmung des Klebers im Weizenmehl 71. — O. Lauenstein, Zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung 71. — A. Gawalowski, Apparat und Methode zur Ermittelung des Extraktionsgehaltes im Darrmalz 72. — Guglielmo Ruini, Über den Nachweis und die klinische Bestimmung der Glucose im Urin etc. 72. — G. Denigès, Methode zur vollkommenen Zerstörung der organischen Substanzen, anwendbar zum Nachweis der Mineralgifte etc. 72. — Hugo Bornträger, Technische rasche Analyse des hellen und dunklen Torfes 73. — P. Beck, Eine Modifikation des Schumann'schen Apparates zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Cement 73; Unters. von Mischungen aus Portlandcement und Schlackenmehl 73. — Leo Liebermann, Apparat und Verfahren zur Bestimmung der Qualität des Weizenklebers 74.

Bibliographie 74. — **Patente** 76.

Namenregister.

Albertoni, P. 59.
Allard, G. 66.
Angelucci, O. 32.
Arnstein, R. 58.
Auchy, G. 68.
Baud, E. 15.
Baur, E. 5.
Beck, P. 73.
Bongert 28.
Bornträger, H. 73.
Brauner, B. 12.
Brearley, H. 69.
Buhlmann, O. 40.
Burk, W. E. 66.
Calker, F. J. P. van 21.
Carlinfanti, E. 61.
Centnerszwer, M. 32.
Charabot, E. 56.
Clayton, E. G. 62. 63.
Cook, A. N. 36.
Councler, C. 12.
Curtius, T. 21. 23.
Dellschaft, F. H. 23.
Denigès, G. 72.
Downer, W. R. 43.
Drucker, K. 10.
Dufty, L. 70.
Duval, H. 42.
Einhorn, A. 26. 40.
Errera, G. 47. 48.
Farmer, R. C. 7.
Fischer, E. 29. 53.
Forgan, W. R. 44.
Francesconi, L. 31.
Frankland, P. F. 7.
Freund, M. 45.
Friedel, J. 56.
Gawalowski, A. 1. 66. 72.
Giesel, F. 8.
Gintl, W. H. 14.
Girardet, F. 1.
Guarnieri, P. 38.
Gunts 14.
Häussermann, C. 35.
Hagenbach, R. 29.
Harding, E. P. 51.
Hartman, C. M. A. 6.
Hébert, A. 56.
Hewitt, J. T. 46.
Herz, W. 18.
Hille, H. 22.
Hoff, J. H. van't 64.
Holroyd, G. W. F. 30.
Horst, P. 56.
Howe, J. L. 18.
Huiskamp, W. 57.
Hurtley, W. H. 34.
Ibbotson, F. 69.
Ipatjew, W. 27. 42.
Itzig, H. 16.
Jackson, D. D. 66.
Jacobitz, E. 56.
Jolles, A. 30. 31.
Jones, H. O. 34.
Jowett, H. A. D. 50. 51.
Katsuyama, K. 59.
Katzenellenbogen, A. 51.
Kehrmann, F. 44.
Kemp, J. F. 65.
Kistiakowski, W. A. 10.
Klages, L. 26.

Körber, H. 29.
Kohlrausch, F. 5.
Koppel, J. 16.
Kostanecki, S. v. 45. 46.
Kremers, E. 41.
Kutscher, F. 57.
Lauenstein, O. 71.
Lehmann 68.
Lengfeld, F. 4. 6.
Leperre, F. 71.
Lepeschkin, N. 33.
Liebermann, L. 74.
Lippmann, E. O. v. 30.
Loczka, J. 63.
Loeb, J. 59.
Long, J. H. 26.
Lorié, J. 65.
Mahla, F. 42.
Mai, J. 12.
Mai, L. 45.
Manley, J. J. 7.
Marie, C. 21.
Martini, C. 38.
Mazzara, G. 38.
Meyer, F. 18.
Meyerhoffer, W. 64.
Mez, G. 20.
Moissan, H. 13.
Moore, B. L. 37.
Nerking, J. 57.
Neuberg, C. 70.
Neumann, R. O. 59. 60.
Nicolaysen, C. 1.
Nietzki, R. 54.
Ober, J. E. 9.
Oddo, G. 11.
Onnertz, P. 39.
Orton, K. J. P. 25.
Panzer, T. 55.
Parrozzani, A. 31.
Pellini, G. 11.
Perciabosco, F. 48.
Perkin, W. H. 28.
Petriccioli, O. 67.
Pinnow, J. 35.
Pond, F. J. 37.
Ponzio, G. 35.
Prior, G. T. 64.
Prunier, P. 62.
Ramsay, W. 13.
Ransom, J. H. 4.
Reuter, M. 67.
Rieger, F. 67.
Riegler, E. 70.
Roeder, G. 53.
Rohland, P. 6.
Rożycki, A. 45. 46.
Ruini, G. 72.
Sacher, J. F. 17.
Saiki, T. 58.
Samojloff, J. 63.
Schlundt, H. 3.
Schmidt, C. H. L. 54.
Schmidt, O. 35.
Schreiner, O. 41. 43.
Schweinberger, A. 25.
Slaboszewicz, J. 54.
Smith, N. 64.
Steele, B. D. 15.
Stieglitz, J. 9.
Stritar, M. J. 2.
Strohé 68.
Stscheglayew 2.
Sustschinsky, P. v. 11. 21.
Swiderski 27.
Tei, B. 61.
Thibault, P. 61.
Trillat, A. 21.
Tschermak, A. 6.
Ullmann, F. 44.
Ulrich 3.
Vandevelde, A. J. J. 71.
Veley, V. H. 7.
Volney, C. W. 13.
Wakayama, G. 58.
Walters, H. E. 68.
Wanner, H. 7.
Wentzel, F. 44.
Whitney, W. R. 9.
Wislicenus, W. 29.
Wolff, H. 70.
York, H. J. 37.
Zelinski, N. 33. 42.
Zeynek, R. v. 57.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 23. Dezember 1901.

12i. L. 14811. **Bariumcarbid**, Verfahren zur Reduktion der als „Pailomelane" bekannten Bariummanganite zwecks Erzeugung von — und metallischem Mangan. C. Limb, Lyon. 23/10. 1900.

12i. S. 15005. **Abfallstoffe**, Verfahren zum Veraschen von organische Substanzen und anorganische Salze enthaltende flüssige —. Jacob Szamek, Budapest. 21/5. 1901.

12o. A. 7757. **Theerkohlenwasserstoffe**, Verfahren zur Abscheidung neutraler sauerstoff- bezw. schwefelhaltiger Verbindungen der Dialphylenoxyd- bzw. Dialphylensulfidgruppe aus —. Aktien-Gesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie, Berlin. 20/2. 1901.

12o. E. 6780. **Chromoxydverbindungen**, Verfahren zur Darstellung komplexer organischer —; Zus. z. Pat. 119042. Dr. Gustav Eberle, Stuttgart. 18/2. 1899.

12q. B. 29262. **Nitrokörper**, Verfahren zur Reduktion aromatischer — zu Aminen C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 14/5. 1901.

22d. C. 10095. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen, grünlich schwarzen, direkt färbenden — aus p-Toluolsulfosäure. Chemische Fabrik Brugg, A. G., vorm. Dr. Zimmermann & Co., Brugg, Schweiz. 19/8. 1901.

Klasse:

22e. B. 29052. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16/4. 1901.

30b. O. 3560. **Kalksandsteinmasse**, Verfahren zur Herstellung von —. Reinhard Oehme, Leipzig. 19/1. 1901.

27. Dezember 1901.

22a. B. 29284. **o-Oxyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — aus o-Nitranilin-p-sulfosäure. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 17/5. 1901.

22c. F. 13787. **Oxazinfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender —. Dr. Alfred Fries, Mülhausen i. Els. 5/2. 1901.

30h. W. 16913. **Pankreas-Präparate**, Verfahren zur Herstellung schwermetallhaltiger —; Zus. z. Anm. T. 7208. Dr. Franz Thomas und Dr. W. Weber, Stolberg II, Rhld. 12/11. 1900.

40b. R. 15148. **Aluminium**, Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des —. Walter Rübel, Berlin. 11/2. 1901.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
Sci 1285.52
JAN 14 1931

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. Nr. 1. 1. Januar.

Apparate.

A. Gawalowski, *Adaptierung eines gewöhnlichen Wetterglases (Birne) zu einem Normalbarometer mit einfacher Nullpunktskorrektur.* Oberhalb des Birnengefäßes klebt man einen starken Kork an dem Brett des Wetterglases an. In der Bohrung des Korkes gleitet etwas streng ein oben hakenförmig umgebogener Glasstab mit eingeritzter Marke. Steigt das Quecksilber in der Röhre, so sinkt dessen Niveau im Gefäß unter die Marke. Durch drehende Abwärtsbewegung des Stabes wird das Quecksilber wieder auf das Normalniveau gebracht, sobald die Quecksilberoberfläche mit der Marke am Glashahn zusammenfällt. (Z. anal. Ch. 40. 645—46. November [Juni] 1901. Raitz bei Brünn. Mähren.) Woy.

Carl Nicolaysen, *Ein einfacher Sublimationsapparat.* In ein 6 cm weites Reagensrohr werden durch einen Korkstopfen ein Thermometer ein kurzes Glasrohr und ein gewöhnliches Reagensrohr befestigt. Letzteres wird durch Kühlwasser kalt gehalten, und auf seiner Außenseite schlägt sich die auf dem Boden des eisernen Reagensrohres erhitzte und von hier aus sublimierende Substanz nieder. (Chem.-Ztg. 25. 1031. 20/11. 1901. Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Schule zu Christiania.) Woy.

F. Girardet, *Pipette zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten.* (Fig. 1.) Die zu untersuchende Fl. befindet sich in der Schale G, während man die Schale F mit W. füllt. In die eine Schale taucht das Rohr A, in die andere das gleich weite Rohr B. Beide Röhren müssen in der ganzen Länge gleichen Durchmesser besitzen. Die Röhren sind miteinander und dem Mundstück E durch den Schlauch C verbunden. Hinter A befindet sich eine Papierskala mit Millimeterteilung, hinter B. eine solche mit *dm*-Teilung. Man saugt beide Fll. an und läßt durch Regulieren des Quetschhahns fallen, bis die Fl. in B bei der Marke 500 steht. Man liest den Stand h der Fl. in A ab. Dann läßt man durch Öffnen des Quetschhahns die Fll. so lange fallen, bis die Fl. in B bei Marke 0 steht, und notiert den Stand h' des W. in A. Es werden durch die Differenz des äußeren Luftdruckes und des über beiden Fll. gleichen Druckes in C zwei Flüssigkeitssäulen gehoben, deren Höhen ihren Dichten umgekehrt proportional sind. Dasselbe gilt für die zweite Stellung. Mithin sind auch die Differenzen beider Höhen in jedem Rohr den Dichten umgekehrt proportional. Es ist also $h-h' : 500-0 = D : 1$, wenn 1 die Dichte des W., D die der Fl. ist. Dabei kann D größer oder kleiner als 1 sein. Die Kapillarität übt keinen Einfluß aus, oder vielmehr in beiden Stellungen den gleichen, so daß er sich kompensiert. Man kann die Nullpunkte beider Röhren ganz beliebig wählen. Auch die Fll. in F und G brauchen nicht gleich hoch zu stehen. Wenn man sehr zähe Fll. untersucht, kann man das Rohr B weiter wählen als A; es müssen aber dann die Durchmesser von F und G in demselben Verhältnis stehen wie die von A und B. Der ganze App. ist kostenlos herzustellen, hat die Genauigkeit der Mohr'schen Wage und eine weit größere als das Aräometer. Er wurde an Fll. von D 0,8—1,82

geprüft. Auch Lgg. flüchtiger Stoffe geben gute Resultate, obwohl hierbei die beiden Gassäulen über den Fll. in *A* und *B* nicht gleich schwer sind. Nur bei Schwefelkohlenstoff versagte die Methode. Wenn die zu untersuchende Fl. sehr schwer ist, saugt man sie nicht bis 500, sondern nur bis 400 oder 300 an, weil sonst *A* für die Wassersäule zu kurz wäre. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 936—43. 5/11. 1901.)

BODLÄNDER.

M. J. Stritar, *Neue Form des Liebig'schen Kaliapparates.* (Figur 2.) Der Apparat besitzt grofse Standfestigkeit, ist wenig zerbrechlich und macht die Einschaltung eines besonderen Natronkalkrohres überflüssig; die Lauge mischt sich nach dem Gebrauche von selbst (wodurch die störende Bildung von $KHCO_3$ verhindert wird) und kann niemals zurücksteigen. Der untere Teil wird durch *A* aus einer Pipette oder durch Ansaugen mit etwa 15—20 ccm Kalilauge (D. 1,27), je nach der Gröfse des App., der Aufsatz mit KOH-Stückchen oder zu $^2/_3$ mit Natronkalk, zu $^1/_3$ mit porösem $CaCl_2$ beschickt. *A* wird durch eine übergeschobene, eben passende Glaskappe, Rohr *B* durch Drehung des Hahnstopfens geschlossen. Gewicht samt Füllung 60—70 g. — Der Apparat ist gesetzlich geschützt und zum D.R.G.M. angemeldet, die Herstellung ist der Firma P. HAACK,

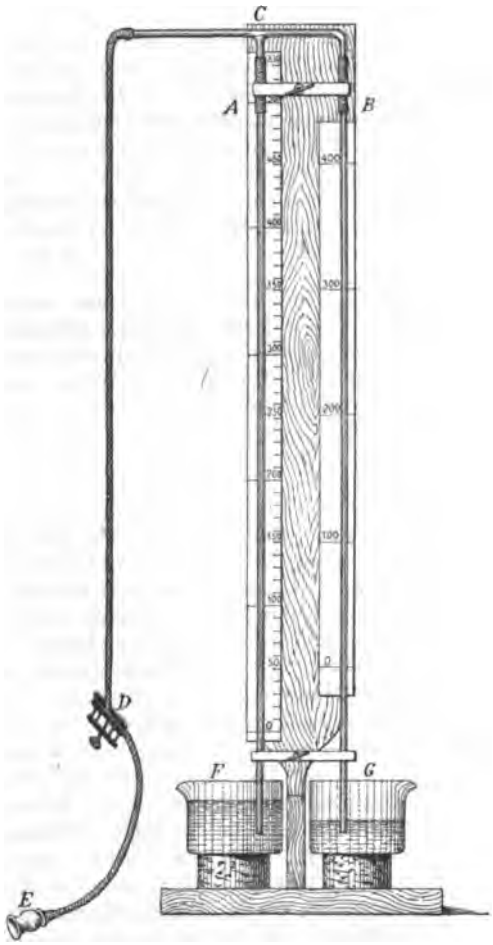


Fig. 1.

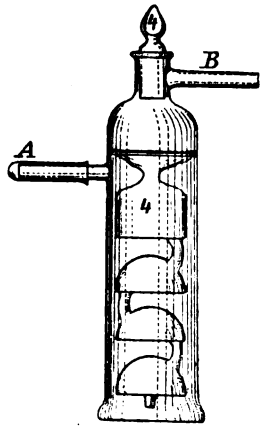


Fig. 2.

Wien, IX/$_3$, Garelligasse 4, übertragen worden. (Österr. Chemiker-Ztg. **4**. 510.)

ARENDT.

Stscheglayew, *Eine Methode, farbige Flammen herzustellen.* (Fig. 3.) Die Lsg. des Salzes wird in den Kolben *a* gebracht, durch dessen seitlichen Tubulus *B* ein

Glasrohr horizontal so eingeführt wird, daß nur durch Kapillarität Fl. in seine ausgezogene Öffnung treten kann. Durch das Gummigebläse *DE* bläst man mit etwa 60—80 mm Quecksilberdruck Luft durch die Fl. Die mit den Flüssigkeitströpfchen beladene Luft mischt sich im *T*-Rohr *C* mit dem Leuchtgas und gelangt dann in den schlitzförmigen Brenner. Durch den Exzenter *H*, der mit einem Motor ange-

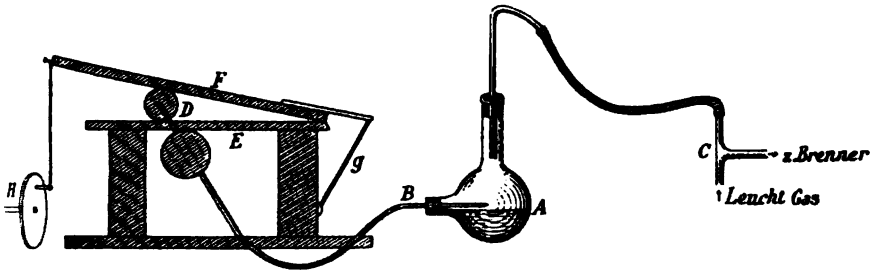


Fig. 3.

trieben wird, kann man das Gebläse in Thätigkeit setzen, indem das Brett *F*, das durch die Gummifeder *G* immer wieder herausgeschnellt wird, periodisch herunter gedrückt wird. (Z. physik. Ch. **39**. 111—13. 12/11. 1901. Straßburg i. E. Physik. Institut.) BODLÄNDER.

Ulrich, *Wasch- und Trockenapparat für Gase.* Dieser von der Firma ALEXANDER KÜCHLER & Söhne, Ilmenau, zu beziehende App. ist seiner Konstruktion nach identisch mit einem App. von GIOVANNI FIUMI, welcher von der Firma GREINER & FRIEDRICHS in Stützerbach geliefert wird und in der Chem. Ztg. **22**. 376; C. **98**. II. 2 beschrieben ist. (Chem.-Ztg. **25**. 1062.) Redaktion.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hermann Schlundt, *Über die Dielektrizitätskonstanten reiner Lösungsmittel.* Die Abhandlung bildet eine Fortsetzung zu der früheren (The Journ. of Physical Chem. 5. 157; C. **1901**. I. 1135). Die Methode war dieselbe.

Organische Lösungsmittel.

Stoff	Dielektrizitätskonstante	Temperatur Grade	Stoff	Dielektrizitätskonstante	Temperatur Grade
Methylamin	<10,5	21	Trimethylamin	2,95	4
Äthylamin	6,17	21	Anilin	7,2	18,5
Isopropylamin	5,45	20	Toluidin (o)	5,93	20
n-Butylamin	5,30	21	Toluidin (m)	5,95	20
Isobutylamin	4,43	21	Xylidin (1 : 3 : 4) . . .	4,90	20
Amylamin	4,50	22	Monomethylanilin . . .	5,8	20
Diäthylamin	3,58	21	Dimethylanilin	5,07	20
Dipropylamin	2,90	22	Dibenzylamin	3,55	20
Diisobutylamin	2,65	22			

Stoff	Dielektrizitätskonstante	Temperatur Grade	Stoff	Dielektrizitätskonstante	Temperatur Grade
Nitromethan	40,4	19	Tetrachloräthylen . . .	2,46	21
Nitroäthan	29,5	18	Amylmerkaptan . . .	4,35	22
Methylnitrat	23,5	18	Äthylencyanid	61,2	60
Äthylnitrat	18,3	18	„ fest . .	65,3	23
Propylnitrat	13,9	18	α-Naphtonitril	16,0	70
Isobutylnitrat	11,7	19	„	17,9	42
Isopropylnitrit	11,5 ?	19	„ fest . .	19,2	22
Äthylurethan	13,6	60	β-Naphtonitril	16,9	70
„ fest . . .	3,18	23	„ fest . .	4,3	22
α-Pikolin	9,8	20	Mandelsäurenitril . . .	17,82	23
Piperidin	5,8	20			
Anorganische Lösungsmittel.					
Phosphortrichlorid . .	3,36	22	Schwefeltrioxyd . . .	3,56	21
Arsentrichlorid	12,35	21	„ fest . .	3,64	19
Antimontrichlorid . . .	33,2	75	Sulfurylchlorid	9,15	22
„ fest .	5,4	18	Thionylchlorid	9,05	22
Antimonpentachlorid . .	3,78	21,5	Phosphoroxychlorid . .	13,9	22
Stannichlorid	3,2	22	Cyan	2,52	23
Schwefelmonochlorid . .	4,8	22	Brom	3,18	23
Schwefeldioxyd	12,35	22	Jod (fest)	10,3 ?	23

Von den allgemeinen Ergebnissen ist zu erwähnen, daſs in homologen Reihen die Dielektrizitätskonstanten mit steigendem Molekulargewicht abnehmen. Primäre Amine haben höhere Dielektrizitätskonstanten als sekundäre, und letztere höhere als tertiäre. — Der hohe Wert der aliphatischen Nitrile steht anscheinend mit der Cyangruppe in Zusammenhang; in dieser Beziehung scheint die Cyangruppe alle anderen zu übertreffen. — Die Gruppen: CN, NH_2 oder NO_2 bewirken nicht wie OH nach DRUDE anomale Absorption. — Für die anorganischen Lösungsmittel besteht nach WALDEN's (Z. anorg. Ch. **25**. 209; C. **1900**. II. 1053) Beobachtungen mit denen des Vf.'s entsprechend der NERNST-THOMSON'schen Regel der Zusammenhang, daſs Lagg. von Tetraäthylammoniumjodid in Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten zwischen 3—5 nicht meſsbar leiten, dagegen sind Lagg., deren Lösungsmittel Werte zwischen 9—33 ergaben, ziemlich gute Leiter. — Von den wichtigsten Ausnahmen von der NERNST-THOMSON'schen Regel sind zu nennen: HCN ist trotz des hohen Wertes der Dielektrizitätskonstante ein Lösungsmittel von geringem Dissociationsvermögen; die Amine geben, obwohl sie etwa Dielektrizitätskonstanten wie Äther und Chloroform haben, besser leitende Lagg. als letztere. Aus der Erörterung dieser und noch anderer Ausnahmen ergiebt sich, daſs die Natur des gelösten Stoffs wie des Lösungsmittels für die Frage, ob eine Lag. den elektrischen Strom leitet, bestimmend ist. — Die Prüfung des OBACH'schen Gesetzes, wonach in homologen Reihen der Quotient aus der Verdampfungswärme und der Dielektrizitätskonstante annähernd konstant ist, an den Nitrilen ergab nur eine annähernde Bestätigung. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 503—26. Oktober [28/6.] 1901. Madison. Laboratory of Physical Chemistry.)

BÖTTGER.

Felix Lengfeld und **James H. Ransom**, *Der Einfluſs elektrischer Wellen auf chemische Umsetzung.* Die Vff. haben festgestellt, daſs unter dem Einflusse elektrischer Wellen von 300 m Länge zwischen Wasserstoff und Chlor einerseits, Wasserstoff u. Sauerstoff andererseits keine bemerkbare Umsetzung stattfindet. (The Journ.

of Physical Chem. 5. 502. Oktober 1901. Chicago. Kent Chemical Laboratory of the University.) BÖTTGER.

Friedrich Kohlrausch, *Über den Temperatureinfluſs auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen im Wasser.* DÉGUISNE (Straſsburger Dissertation 1895) hat für 0,01—0,0001 n. Lagg. von Elektrolyten die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur bestimmt. Sie läſst sich durch Formeln der allgemeinen Gestalt ausdrücken:

$$K_t = K_{18}[1 + \alpha(t-18) + \beta(t-18)^2].$$

Berücksichtigt man noch den Einfluſs des von DÉGUISNE benutzten Lösungswassers auf die Leitfähigkeit, so lassen sich die Koeffizienten α und β bei unendlicher Verdünnung berechnen. Es ergiebt sich, daſs der Wert von β sich in demselben Sinne wie der von α ändert, und daſs die sehr angenähert gültige Beziehung besteht:

$$\beta = 0{,}0163(\alpha - 0{,}0174).$$

Daraus folgt, daſs sich die Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch eine einzige Konstante ausdrücken läſst. Es folgt ferner hieraus, daſs die Leitfähigkeiten verdünnter Lagg. aller Salze bei —39° Null werden müssen. Es besteht also gleichsam eine kritische Temperatur für das Wasser, bei der es seinen flüssigen Zustand verliert, auch wenn es so weit unterkühlt werden kann, ohne zu erstarren. Es wird die Beweglichkeit aller Ionen bei —39° Null. Es lassen sich die Beobachtungen über die innere Reibung des Wassers durch die Formel ausdrücken:

$$\eta = 2{,}969(t + 38{,}5) - 1{,}40\ CGS.$$

Danach wird auch die Beweglichkeit des Wassers bei —38,5° Null. Auch konzentriertere Lagg. verschiedener Elektrolyte zeigen mit einiger Annäherung die gleiche Abhängigkeit der beiden Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit voneinander.

Der Vf. berechnet aus den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten der Elektrolyte und den Wanderungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen unter Ausgleich der experimentellen Fehler die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten der einzelnen Ionen in Wasser. Hierbei ergab sich eine zweite Regelmäſsigkeit. Es ändert sich die Konstante α regelmäſsig mit der Ionenbeweglichkeit. Ist die Ionenbeweglichkeit l, so läſst sich α mit sehr groſser Annäherung durch die Formel berechnen:

$$\alpha - 0{,}0065 = 0{,}0683\left(\frac{1}{l}\right)^{0{,}8545}.$$

Kennt man also die Beweglichkeit eines Ions bei einer Temperatur, so kann man daraus die Beweglichkeiten bei allen Temperaturen ohne irgend welche individuelle Konstanten berechnen. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. 1025 bis 1033. [31/10*.].) BODLÄNDER.

E. Baur, *Über das Reduktionspotential der Aldehyde.* Es wurden die Spannungen von blankem Platin in alkalischer Lsg. von Aldehyden gegen die Normalkalomelelektrode gemessen. Für Formaldehyd wurden Werte von —0,293 bis —0,343 Volt, für Acetaldehyd von —0,130 bis —0,238 erhalten. Bei Benzaldehyd konnte wegen der geringen Löslichkeit eine genaue Messung nicht erfolgen. Form- u. Acetaldehyd wirken demnach, wie auch besondere Verss. ergaben, als anodische Depolarisatoren. Sie sind aber auch, wahrscheinlich indem sie in A. übergehen, kathodische Depolarisatoren. Die Kette Platin in alkalischem Formaldehyd | Platin in n. Schwefelsäure liefert Strom, indem in der Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird. Leitet man an die Kathode Luft, so bildet sich Wasserstoffsuperoxyd. Dies betrachtet

der Vf. als einen Beweis der NEF'schen Theorie der Autoxydation von Benzaldehyd in Ggw. von Essigsäureanhydrid. Benzopersäure, die nach der BAEYER-BODLÄNDER'schen Erklärung als Zwischenprod. auftreten müfste, könne sich in gröfserer Menge nicht bilden, weil sie ein höheres Oxydationspotential besitze als Luftsauerstoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3732—35. 23/11. 1901. München. Techn. Hochschule.) BODL.

Armin Tschermak, *Über spektrometrische Verwendung von Helium.* Vf. empfiehlt zur Wellenlängeneichung von Spektralapparaten das durch zahlreiche scharfe Linien ausgezeichnete Glühspektrum des Heliums, welches erhalten wird, wenn man durch in ein Plückerrohr mit Aluminiumelektroden eingeschlossenes Heliumgas die Ströme eines kleinen Induktionsapparates hindurchleitet. Die Röhren, deren Füllung mit Helium H. ERDMANN (Charlottenburg) übernommen hat, sind von F. O. R. GOETZE (Leipzig) zum Preise von 5 Mark zu beziehen. (PFLÜGER's Arch. **88**. 95—97. 21/11. 1901. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) BURIAN.

Ch. M. A. Hartman, *Über die erste Falte in der van der Waals'schen Fläche der freien Energie für Gemische zweier Stoffe.* Eine auszugsweise Wiedergabe des Inhaltes der äufserst gründlichen Arbeit ist unmöglich; die Berichterstattung mufs sich daher auf Angabe des Inhaltes beschränken. Der erste Teil betrifft die ψ-Fläche und die davon abgeleiteten Begriffe, der zweite die Betrachtung einiger besonderer Punkte, u. der dritte enthält eine Übersicht über die Unterss. mit bezug auf binäre Gemische. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 425—98. Okt. 1901. Leiden. Physical Laboratory.) BÖTTGER.

Felix Longfeld, *Eine neue Ableitung der Formel* $dT = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{L}$. Der Vf. hält die folgende Ableitung für leichter verständlich, als die von VAN'T HOFF (Z. physik. Ch. **1**. 496) gegebene. Bei Durchführung eines Kreisprozesses mit den folgenden Operationen ergiebt sich: 1. Entfernen von $\frac{N}{n}$ g des Lösungsmittels bei der Temperatur $T-dT$ durch Ausfrieren aus einer Lsg., die sich in einem Cylinder mit halbdurchlässiger Wand u. einem beweglichen Stempel befindet, ergiebt $\frac{N}{n}L'$ Kalorien. — 2. Die Temperatur des festen Lösungsmittels wird auf T — die Schmelztemperatur — erhöht, Verbrauch von a Kalorien. — 3. Durch Vermischen des flüssigen Lösungsmittels mit der Lsg. bei T mit Hilfe des Stempels wird die Arbeit $PV = RT$ oder in Wärmeeinheiten $= 2\,T$ geleistet. — 4. Beim Erniedrigen der Temperatur der Lösung auf $T-dT$ werden b Kalorien gewonnen. Durch Summierung ergiebt sich $2\,T = \frac{N}{n}(L-L')$. — Unter der Voraussetzung, dafs das „ideale" Lösungsmittel sich beliebig unterkühlen läfst u. zwischen dem absoluten Nullpunkt u. der Schmelztemperatur im flüssigen, resp. festen Zustande die spezifischen Wärmen k_1, resp. k_2 hat, ergiebt sich die Schmelzwärme bei T zu $(k_1-k_2)T$. Durch Substitution dieser Werte in der obigen Gleichung ergiebt sich $2\,T = \frac{N}{n}\cdot(k_1-k_2)dT$, woraus folgt, wenn für k_1-k_2 $\frac{L}{T}$ gesetzt wird: $dT = \frac{2\,T^2}{L}\cdot\frac{n}{N}$, oder für 1 Grammmolekül in 100 g Lösungsmittel $dT = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{L}$. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 499—501. Okt. 1901. Chicago. Kent. Chemical Laboratory of the University.) BÖTTGER.

Paul Rohland, *Über die molekularen und Ionenreaktionen des Wassers.* Ohne Anführung von neuem Material bespricht der Vf. die bekannte Beteiligung der Ionen

des W. bei hydrolytischen Spaltungen. Bei der Umsetzung von Kaliumbichromat mit Chlorbarium nimmt er auch eine Beteiligung der O-Ionen an, die $\overline{Cr_2O_7}$ in zwei $\overline{CrO_4}$ verwandeln. Bei langsam erfolgenden Hydrolysen sind wahrscheinlich die einfachen oder polymeren Wassermoleküle beteiligt. (Chem.-Ztg. 25. 1006—8. 13/11. 1901.)
BODLÄNDER.

P. F. Frankland und **R. C. Farmer**, *Flüssiges Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel.* Anorganische Salze werden von flüssigem Stickstoffperoxyd nicht gelöst und in den meisten Fällen überhaupt nicht angegriffen, organische Verbb. dagegen werden leicht gelöst. Die Fl. ist ein ziemlich träges Reagens, doch erhöht die Ggw. von Spuren W. oder niedrigerer Oxyde die Aktivität sehr. Die meisten organischen SS., ebenso Halogen-, Nitroverbb. und Chinone werden unverändert gelöst, Hydroxyverbb. meist, wenn auch nicht immer, angegriffen; so wird Phenol in 2,4-Dinitrophenol verwandelt. Anilinderivate werden diazotiert und einige Verbb. wiederum nur oxydiert, wie Anthracen, welches in Anthrachinon übergeführt wird.

Die elektrolytische Leitfähigkeit von HCl und einer Anzahl organischer SS. in Stickstoffperoxyd erwies sich als unmefsbar, ein Beweis, dafs die Fl. keine elektrolytische Dissociation zustande bringt. Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode von organischen SS. in Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel ergaben in einigen Fällen die doppelte Molekulargröfse, so bei Essigsäure und Benzoësäure und einigen ihrer Derivate. Für Di- und Trinitrophenol wurde das normale Molekulargewicht gefunden. Die Konstante für ein Grammmolekül in 100 g des Lösungsmittels wurde mit Hilfe von indifferenten Verbb. zu 13,7 bestimmt. (Proceedings Chem. Soc. 17. 201. 16/11. [7/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

V. H. Veley u. **J. J. Manley**, *Einige Eigenschaften von Lösungen von Salpetersäure.* In Fortführung der früheren Unterss. (Proc. Royal Soc. London 62. 223; C. 98. I. 428) über die Leitfähigkeit von Salpetersäurelsgg. haben die Vff. deren D. und Lichtbrechung hauptsächlich in der Absicht untersucht, in den Kurven die Ggw. von Knickpunkten, die bestimmten Hydraten entsprechen, festzustellen. Es wurden die Fehlerquellen der Methoden und ihr Einfluſs auf das Resultat diskutiert; insbesondere wurden die Fehler berücksichtigt, die durch die Analyse, die Temperaturbestimmung, die Füllung der Pyknometer, die Einteilung der Mikrometerschrauben, der Teilkreise, den Mangel an Parallelismus der Quarzplatten u. die Verunreinigungen der S. durch das Glas etc. veranlafst werden. Es werden die Resultate in Tabellen u. Kurven wiedergegeben, und es werden die Abweichungen berechnet, die sich ergeben, wenn man einzelne von angenommenen Knickpunkten wegläfst und linear zwischen den übrigen interpoliert.

Es ergiebt sich eine deutliche Diskontinuität der Eigenschaften bei gewissen Zuss. der Lsgg. Bezüglich der D. und der daraus berechneten Kontraktionen liegen die Knickpunkte bei den Hydraten $HNO_3 + 14$, 7, 4, 3, 1,5 und $1 H_2O$. Bei den Brechungsindizes liegen die Knickpunkte, wenn man den Einfluſs der D. eliminiert, bei den Hydraten mit 14, 7 und 1,5 Molekülen W. Eine deutliche, auch bei den Leitfähigkeiten beobachtete Diskontinuität zeigt sich auch bei den Kontraktionen und in geringerem Grade bei den Brechungsindizes zwischen 95 und 100%ig. S. Diese rührt aber wahrscheinlich nicht von der B. eines Hydrats, sondern von dem Zerfall der Salpetersäure in Stickstoffpentoxyd und W. her. Die Knickpunkte bei den Kontraktionen sind zum Teil nicht ganz scharf, insofern der Übergang an einzelnen Stellen kontinuierlich ist. (Proc. Royal Soc. London 69. 86—119. [7/3.*] 19/11. 1901.) BODLÄNDER.

H. Wanner, *Über die Messung hoher Temperaturen.* Die neue Methode der Messung hoher Temperaturen beruht auf einem durch PASCHEN experimentell ge-

fundenen Gesetz (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1899**. 959), das sich auf theoretische Unterss. von WIEN u. PLANCK (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1893**. 55) stützt. LUMMER und PRINGSHEIM haben (Ver. physikal. Ges. **3**. 36) die erste Mitteilung des Vf.'s (Physik. Zeitschr. **1**. Nr. 29) vollkommen bestätigt. Das durch alle diese Unterss. aufgedeckte Gesetz gestattet wenigstens für eine gewisse Gruppe glühender Körper die Messung jeder beliebig hohen Temperatur bis zu den höchsten hin.

Zerlegt man die Strahlen, welche ein bis zum Leuchten erhitzter fester Körper aussendet, durch ein Prisma, so findet man, daſs bei der Erhöhung der Temperatur eine einzelne Farbe, z. B. Rot, eine Steigerung der Intensität erleidet, die man mit einem dazu konstruierten Photometer messend verfolgen kann. Kennt man nun das Gesetz, welches die wirkenden Faktoren, Temperatur, die dazu gehörige Lichtintensität der einzelnen Farbe und die Wellenlänge dieser Farbe miteinander mathematisch verbindet, so ist damit prinzipiell die Möglichkeit der Messung unbegrenzt hoher Temperaturen durch die photometrische Messung der Lichtintensität einer bestimmten Farbe gegeben. Dieses Gesetz ist, wie oben erwähnt, theoretisch abgeleitet und experimentell bewiesen für sogenannte schwarze Körper und lautet in der zuletzt von PLANCK gegebenen Form:

$$I = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c^2}{\lambda T}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}}.$$

Es bedeuten: I die Intensität der Strahlung für die Wellenlänge λ, T die absol. Temperatur; c_1 u. c_2 sind Konstanten, deren Wert durch die citierten Unterss. bekannt ist. Für die Wellenlängen des Lichts, die ja sehr klein sind, erhält der letzte Bruch angenähert den Wert 1, so daſs er vernachlässigt werden kann. Direkte Beobachtung hat nun ergeben, daſs die Strahlung fester Körper mit der Steigerung der Temperatur immer mehr der der schwarzen Körper ähnlicher wird, so daſs, praktisch genommen, die durch diese Methode erhaltene Temperatur der wirklichen gleichgesetzt werden kann. — Die Fehlerquellen der neuen Methode liegen in der Genauigkeit der Messung selbst und in dem Grade der Annäherung der zu messenden Strahlung an den theoretisch geforderten schwarzen Körpern.

Der durch die Firma Dr. R. HASE-Hannover zu beziehende App. ist ein Photometer mit Kreisteilung und einem ähnlich wie bei den Halbschattenpolarimetern geteilten Gesichtsfelde. Eine Hälfte wird durch eine kleine elektrische Lampe, die andere durch das Licht des zu untersuchenden Körpers in roter Farbe erleuchtet. Dreht man nun das Okular, in dem sich ein NICOL'sches Prisma befindet, so kann man mit Leichtigkeit die beiden Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Intensität bringen. Mit Hilfe der angebrachten Kreisteilung, an welcher die Drehung gemessen wird, entnimmt man aus einer jedem App. beigegebenen Tabelle die Temperatur, deren Berechnung nach dem angegebenen Gesetz erfolgt. Die elektrische Lampe wird durch eine Amylacetatlampe auf eine bestimmte Stärke eingestellt. Der App. selbst ist ganz einfach, selbst von einem Arbeiter zu bedienen u. leicht einzustellen. (Chem.-Ztg. **25**. 1029—31. 20/11. 1901.) WOY.

F. Giesel, *Über radioaktive Stoffe.* Die vom Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3569; C. **1901**. I. 355) ausgesprochenen Zweifel an der Existenz neuer radioaktiver Stoffe in den Uranmineralien sind auch durch die späteren Veröffentlichungen von K. A. HOFMANN (vgl. K. A. HOFMANN u. STRAUSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3033; C. **1901**. II. 1038) nicht beseitigt worden. Die Unterschiede, die nach HOFMANN zwischen dem Radiobleisulfat und einem radiumhaltigen Bleisulfat bestehen, hat der Vf. bei Unterss. an Material, welches er von HOFMANN erhielt, nicht finden

können. Es verliert das Radiobleisulfat seine BECQUEREL-Strahlung in ¾ Jahren nicht, und es wird auch nicht durch Kathodenstrahlen zu neuer oder verstärkter Strahlung veranlaßt. Es wirkt nicht nur das Sulfat, sondern auch das Chlorid, Carbonat u. Sulfid auf die photographische Platte. Es war bei der Versuchsanordnung von HOFMANN nicht die direkte Einw. des durch die BECQUEREL-Strahlen hervorgerufenen schwachen, aber deutlichen Phosphoreszenzlichts auf die photographische Platte ausgeschlossen. Dadurch, daß das Radiobleisulfat neben den BECQUEREL-Strahlen auch Lichtstrahlen aussendet, erklären sich die besonderen von HOFMANN beobachteten Wirkungen, insbesondere das Auftreten der Schwärzung bei der Entw. auf der Glasseite, wenn man die Präparate auf das Glas, statt auf die Schicht gelegt hat. Es durchdringen die Lichtstrahlen leicht das dicke Glas und werden in der Schicht absorbiert, während die BECQUEREL-Strahlen vom Glase und nicht von der Schicht absorbiert werden. Es läßt sich ein Gemisch von Radium und Blei künstlich so herstellen, daß das Blei, ohne chemisch erkennbare Mengen Radium zu enthalten, aktiv wird.

Der von dem Vf. in den Radiummutterlaugen aufgefundene radioaktive Stoff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3570; C. **1901**. I. 355) verliert auch nach einem Jahre nichts von der intensiven Strahlung, schließt sich also dem Radium und Aktinium an. Polonium verliert zuerst schnell an Radioaktivität, behält aber eine Restwirkung noch nach Jahren. Die schwach wirksamen seltenen Erden der Cer-Gruppe enthalten Cer, Lanthan und Didym; da die nach Fällung des Thors mit Wasserstoffsuperoxyd anfangs starke Wirkung schnell abklingt, scheinen sie kein Aktinium zu enthalten. Ozongeruch läßt sich an einem stark wirksamen Radiumpräparat noch in einer Entfernung von 20—30 cm wahrnehmen. In Übereinstimmung mit den Angaben CURIE's fand der Vf., daß das von Radiumbariumbromid abdestillierte Krystallwasser, welches von mitgerissenem Radium frei ist, deutlich fluoresziert u. den Leuchtschirm stärker erregt als das als Destillationsrückstand gebliebene Anhydrid. Unter dem Einfluß der Radiumstrahlen leuchten nicht nur farblose feste Körper, sondern auch Fl., wie W. oder Petroleum. Die leuchtende Zone dringt nicht tief in die Fl. ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3772—76. 23/11. 1901. Braunschweig.) BODLÄNDER.

Julius Stieglitz, *Über positive und negative Halogenionen*. Vf. führt aus, daß die von NOYES und LYON (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 463; C. **1901**. II. 615) vermutete Existenz positiver Chlorionen in wss. Lsg. von Chlor u. unterchloriger S. als bewiesene Thatsache aus den Unterss. von JAKOWKIN (Z. physik. Ch. **29**. 613; C. **99**. II. 745) gefolgert werden muß. Letsterer hat bewiesen, daß die Rk.:

$$HOCl + HCl \rightleftarrows H_2O + Cl_2$$

umkehrbar und eine Ionenrk. ist. Ein Gleichgewichtszustand wird herbeigeführt nach dem Schema:

$$\bar{H}O + \overset{+}{C}l + HOCl + \overset{+}{H} + \bar{C}l \rightleftarrows H_2O + Cl_2 \text{ etc.}$$

und ist also abhängig von der Konzentration der H- und Cl-Ionen wie von der der unterchlorigen S. und des Chlors. Da die Rk. für HCl und H_2O eine Ionenrk. ist, wie bewiesen, so muß sie es auch für die unterchlorige S. sein, welche, wenn auch nur zu kleinem Betrage, in Hydroxyl und positive Chlorionen dissocilieren muß, u. ebenso für Chlor, das positive und negative Ionen bilden muß. Vf. ist beschäftigt, seine Schlüsse noch auf anderem experimentellen Wege zu bestätigen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 797—99. 25/11. [3/8.] 1901. University of Chicago.) FAHRENH.

W. R. Whitney u. **J. E. Ober**, *Die Fällung von Kolloiden durch Elektrolyte*. Teil I. Übersicht der Arbeit früherer Forscher. Vff. geben zunächst an

der Hand der Litteratur einen Überblick über den Stand der Ansichten über das Wesen der Kolloide und ihre Fällung durch Elektrolyte. Wir müssen danach kolloidale Lgg. betrachten als einfache Suspensionen oder heterogene Mischungen, welche durch die infolge der Reibung mit der Fl. jedem suspendierten Partikel zukommende elektrische Ladung u. die daraus sich ergebende wechselseitige Abstoßung verhindert werden, sich zu vereinigen oder zu Boden zu setzen. Wenn irgend eine Substanz in einer Fl., in welcher sie unl. ist, hervorgebracht wird, so wird sie wenigstens temporär in kolloidalem Zustand existieren, welcher aber durch Ggw. von Elektrolyten sofort aufgehoben wird. Die Fähigkeit, Kolloide zu koagulieren, kommt allen Elektrolyten zu, am größten ist sie bei den SS. und den Salzen der Schwermetalle, u. es genügt oft die Ggw. minimaler Spuren zur Fällung. Die Molekularkonzentration der S. oder des Salzes, welche zur Fällung erforderlich ist, hängt für viele Kolloide wenigstens ab von der Valenz des positiven Ions u. hat nahezu denselben Wert für verschiedene positive Ionen gleicher Valenz. Der reziproke Wert dieser Konzentration heißt die koagulierende Kraft des Elektrolyten. Eine Erklärung dieser Abhängigkeit der koagulierenden Kraft der Ionen von ihrer Wertigkeit ist, außer von anderen Forschern, auch von WHETHAM (Philos. Mag. **48**. 474) versucht worden.

Teil II. Verss. über die gleichzeitige Ausfällung des Elektrolyten mit dem Kolloid. LINDER u. PICTON haben gefunden, daß bei der Fällung einer kolloidalen Lg. von As_2S_3 mit $BaCl_2$ wohl Barium, nicht aber eine äquivalente Menge Chlor mitgefällt wird. In Fortsetzung dieser Verss. kamen Vff. zu dem Resultat, daß die Menge des mitgefällten Ba unabhängig ist von der Konzentration des Kolloids in der Lg. u. derjenigen der Bariumionen. Und zwar ist das Barium in der Fällung als Hydroxyd vorhanden, während alles Chlor in der Lg. bleibt. Es bewirkt also das Kolloid eine Hydrolyse des Bariumchlorids. Ersetzt man das Bariumchlorid durch Strontium-, Calcium- oder Kaliumchlorid, so werden auch diese Metalle als Hydroxyde gefällt. Und es ergab sich, daß die in das gefällte Kolloid eintretenden Mengen von Ba, Ca, Sr u. K unter einander im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte stehen. Diese Resultate unterstützen die von WHETHAM (l. c.) aufgestellte Hypothese.

Teil III. Zum Schluß der Arbeit geben die Vff. eine sehr vollständige Liste der über Kolloide vorliegenden Litteratur. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 842—63. 25/11. [23/8.] 1901. Massachusetts Institute of Technology.) FAHRENHORST.

Karl Drucker, *Die Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte. Berichtigung.* In dem Referat C. **1901**. II. 1196 ist zu lesen: „Wenn ein Salz vom Typus AB_3 keine komplexen Moleküle A_2B_4 oder Ionen A_2B, A_3B_2 oder A_2B_3 (oder A_2 oder A_2B oder etc. Ref.) bildet, könnte man B direkt etc." BODLÄNDER.

W. A. Kistiakowski, *Untersuchungen über die Elektrochemie der Doppelsalze.* (Schluß zu C. **1901**. II. 1194.) Der vom Vf. in Z. physik. Ch. **6**. 113 im allgemeinen vorhergesehene und von HELLWIG gefundene Zerfall des Salzes $Ag_3J(NO_3)_2$ in die Ionen Ag_2J'' und $2NO_3'$, wird auch für wss. Lgg. bewiesen. Vf. mißt die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette $Ag\,|\,AgNO_3 \cdot AgJ\,|\,AgNO_3$ konz.$\,|\,AgNO_3|Ag$. Die linke Elektrode wird negativ, entpricht also dem neuen Fall, wo durch Zugabe eines Salzes mit gleichem Kation die Lösungstension der Elektrode vergrößert wird; die B. des komplexen Kations ist also:

$$2Ag^{\cdot} + AgJ = Ag_2J''.$$

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den nach NERNST berechneten überein.

Die „elektrochemische Struktur" von Ag_3JNO_3 ist wahrscheinlich $Ag_2J^{\cdot}\,|\,NO_3'$. Weiter folgert Vf. die Existenz von Verbb. $Ag_2J.|OH'$ und $Ag_2J''|O''$, in welchen J

durch Cl, Br, CN, CNS etc. ersetzt sein kann, und betont deren Bedeutung für die Erklärung photographischer Prozesse. Mit einigen Silberderivaten von in der Photographie als Sensibilatoren bezeichneten Farbstoffen hat Vf. unzweifelhaft Doppelsalze des Typus $Ag_nR|(NO_3)_m$ nachgewiesen.

Im folgenden Kapitel untersucht Vf. die elektromotorische Kraft der Kette Me|KCN|MeR|Me. Sie ist ihm relatives Maſs der freien Bildungsenergie der entsprechenden Doppelsalze. Auf Grundlage der Theorie von ABEGG und BODLÄNDER ist zu erwarten, daſs die elektromotorische Kraft, also die Stabilität der Doppelsalze wachsen muſs mit der Verminderung der Zersetzungsspannung. Das trifft auf Mg, Al, Zn, Cd, H, Cu, Zn zu. Die Ausnahme, welche hiervon Ni, Pb, Hg, Ag machen, wird durch die Fähigkeit, komplexe Kationen zu bilden, erklärt.

Sodann wendet Vf. sich zur Bestimmung der relativen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen komplexer Verbb. Experimentell, unter Anwendung besonders dazu vom Vf. konstruierter Apparate, wird die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von $Ag_3|Cr(C_2O_4)_3 + 4H_2O$, $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ und $K_3Co(CN)_6$ gemessen. Diese Messungen beweisen die Anwendbarkeit des Gesetzes von KOHLRAUSCH auch auf komplexe Salze. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 592—621. 29/11. [September] 1901. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

Anorganische Chemie.

G. Oddo, *Über Schwefelsäureanhydrid und Dischwefelsäureanhydrid.* (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 207. — C. **1901**. II. 969.) FROMM.

P. von Sustschinsky, *Untersuchung einiger Tellurjodate. Kaliumtellurmonojodat*, $J_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot K_2O + 6H_2O$, (Darsteller WEINLAND u. PRAUSE, C. **1900**. I. 1090). Rhombisch-bipyramidal, 0,60823 : 1 : 0,47066. Deutliche basische Spaltbarkeit. — *Rubidiumtellurmonojodat*, $J_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot Rb_2O + 6H_2O$. Isomorph dem vorigen. 0,62831 : 1 : 0,48468. Deutliche basische Spaltbarkeit. — *Ammoniumtellurmonojodat* $J_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot (NH_4)_2O + 6H_2O$. Rhombisch-pyramidal, 0,6175 : 1 : 0,4808. Isomorph den vorigen. Deutliche basale Spaltbarkeit. D. 3,195. — *Ammoniumtellurmonojodat* $J_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot (NH_4)_2O + 8H_2O$. Triklin-pinakoidal; 1,69932 : 1 : 0,98637, bc = 88° 49½′, ac = 90° 33½′, ab = 104° 26½′. Meist nach der c-Axe verlängert. Deutliche basale Spaltbarkeit. D. 3,0375. (Z. Krystall. **35**. 276—78.) ETZOLD.

Giovanni Pellini, *Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs.* Die früheren Atomgewichtsbestimmungen ergaben für das Tellur stets Werte, die gröſser sind als das Atomgewicht des Jods (126,85); eine Ausnahme machen nur die Bestimmungen von STEINER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 570; C. **1901**. I. 828), welcher aus seinen Verbrennungen des Diphenyltellurids den Wert Te = 126,4 ableitete. — Der Vf. reinigte das zu seinen Versuchen dienende, 1,14% Selen enthaltende Tellur wie folgt: Das Material wurde mit KCN im H-Strom verschmolzen; aus der Lsg. wurde das Te durch einen Luftstrom gefällt, dann durch Erhitzen mit Diphenylquecksilber auf 230° in Diphenyltellurid übergeführt. Letzteres wurde durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt, in Äther. Lsg. mit Brom behandelt, das entstandene Diphenyltelluriddibromid aus Bzl. und CS_2 wiederholt umkrystallisiert und dann mit Na-Nitrat + etwas Soda oxydiert. Die erhaltene, tellurathaltige M. wurde zur Entfernung der Salpetersäure und Überführung des TeO_3 in TeO_2 mit Salzsäure behandelt. Das aus der salzsauren Lsg. durch SO_2 gefällte Te wurde im H-Strom und dann im Vakuum destilliert. — Das Atomgewicht wurde bestimmt: 1. durch Oxydation des Te zur TeO_2 und 2. durch Reduktion des TeO_2 zu Te. — Die Oxydation erfolgte in einem schwer schmelzbaren, langhalsigen Kölbchen durch

Salpetersäure der D. 1,25; das Prod. wurde bei 100—110° getrocknet und dann langsam bis zum Schmelzen erhitzt. Gefunden im Durchschnitt: Te = 127,65. — Bei der Reduktion wurde das TeO_2 im Porzellanschiffchen unter Zusatz von Silber und Quarzsand (um Verflüchtigung von Te und Zusammenbacken der M. zu vermeiden) im H-Strom erhitzt (Verf. von STAUDENMAYER, Z. anorg. Ch. **10**. 189; C. **96**. I. 11), und dann im Vakuum bis zu konstantem Gewicht bei höherer Temperatur getrocknet. Gefunden im Durchschnitt: Te = 127,62. — Die Ggw. eines fremden Elements, welches das Atomgewicht des Tellurs erhöhen könnte, liefs sich also auch in diesem Fall nicht nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3807—10. 23/11. [15/10.] 1901. Lab. f. allg. Chemie d. Prof. R. NASINI.) STELZNER.

J. Mai, *Über Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrat.* Da bei der Darst. gröfserer Mengen Stickoxydul durch Zers. von Ammoniumnitrat gegen das Ende der Rk. gelegentlich Explosionen vorkommen sollen, suchte der Vf. zur Erzielung eines gleichmäfsigen Verlaufs des Prozesses nach einem Lösungsmittel für das genannte Salz. Als geeignet erwiesen sich hydroxylreiche organische Verbb., speziell das *Glycerin;* als 20 g des letzteren (D. 1,26) mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure und 10 g Ammoniumnitrat vermischt und erwärmt wurden, begann bei 100° eine Gasentwickelung, die bei 165° sehr regelmäfsig wurde. Das entweichende Gas erwies sich als mit kleinen Mengen Pyridinbasen u. Kohlensäure verunreinigter *Stickstoff*; es wurde zur Reinigung durch Alkali und dann durch Schwefelsäure geleitet. Die Ausbeute war fast quantitativ. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3805—6. 23/11. [10/11.] 1901. Bern.) STELZNER.

C. Councler, *Über die vermeintliche Zerlegung des Elements Bor. Erwiderung an Herrn Prof. Fittica.* (Chem.-Ztg. **25**. 978; C. **1901**. II. 1296.) Bei der Wichtigkeit seiner Schlufsfolgerungen müfste FITTICA alle vorgenommenen Operationen so genau und ausführlich beschreiben, dafs eine genaue Wiederholung möglich ist. Für den Sauerstoffgehalt des Bors hat FITTICA auch nicht den Schatten eines Beweises erbracht. Vf. hält seine erste Entgegnung aufrecht. (Chem.-Ztg. **25**. 1029. 20/11. 1901.) WOY.

Bohuslav Brauner, *Über die Stellung des Wasserstoffs im periodischen System.* Die Ansicht MASSON's, Wasserstoff sei das erste Glied der Halogengruppe, ist bis in die neueste Zeit von CROOKES, RAMSAY, auch OSTWALD geteilt worden. MARTIN dagegen (C. **1901**. II. 966) will H an die Spitze der Alkalimetalle gestellt haben. MENDELEJEFF weist ihm eine ganz isolierte Stellung an. Es nähere sich allerdings der ersten Gruppe u. habe gewisse Analogien mit Na u. weiter mit Cu, Ag, Au. Die Molekularvoll. ihrer Monochloride liegen zwischen 26—29, während das von LiCl 21, KCl 37 ist. Ferner wies MENDELEJEFF auf die Verschiedenheit der Oxyde vom Wassertypus und derjenigen vom Wasserstoffsuperoxydtypus hin. Erstere, wie CrO_3, Pb_3O_4, Tl_2O_3, Ce_2O_4, Pr_2O_4, sind von SCHÖNBEIN Ozonide, letztere, wie Na_2O_2, BaO_2, TiO_2, La_2O_5, Th_2O_7, UO_4, Antozonide genannt worden. Die Ozonide seien ein Mafs für die Valenz der Elemente, bei den Antozoniden könne kein Rückschlufs auf die Valenz des mit O verbundenen Elements gemacht werden. Die mit zwei Atomen des Elements verbundene Zahl Sauerstoffatome in den Ozoniden giebt nach MENDELEJEFF die Gruppe des Elements im periodischen System an, weshalb diese Oxyde „Grenzoxyde" genannt werden, während alsdann die antozonidischen Peroxyde als „Übergrenzverbindungen" zu bezeichnen wären.

H_2O ist nun ein derartiges Grenzoxyd, während die Grenzoxyde der Halogene Cl_2O_7 etc. sind. Schon hieraus, abgesehen von dem durchaus verschiedenen Charakter der Verbb. H_2O und Cl_2O, folgt, dafs Wasserstoff nicht zur Halogengruppe gehören kann. Vom Fluor sind Oxydverbb. nicht bekannt, es mufs daher für diese Betrach-

tung ausscheiden. Andererseits gleichen sich die Superoxyde H_2O_2, Na_2O_2, Cu_2O_2, Ag_2O_2, Au_2O_2. (Chem. News **84**. 233—34. 15/11. [Oktober] 1901. Böhmische Universität Prag.) Woy.

W. Ramsay, *Bemerkung über die vermutete Bildung eines höheren Wasserstoffoxyds als das Dioxyd.* Bach (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1506; C. **1900**. II. 13) suchte die Existenz eines höheren Wasserstoffperoxyds als das Dioxyd dadurch zu beweisen, daſs er die aus dem Peroxyd durch Einw. von $KMnO_4$ entwickelte O-Menge mit dem Gewicht des in Lsg. vorhandenen und durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmten Peroxyds verglich. Während er die erhaltene gröſsere O-Menge, als dem H_2O_2 entsprechen würde, auf die Ggw. höherer Oxyde zurückführt, vermutet Armstrong (Proceedings Chem. Soc. **16**. 154; C. **1900**. II. 162; vgl. auch Baeyer und Villiger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2491; C. **1900**. II. 940), daſs sie durch die B. von Überschwefelsäure und Caro's S., veranlaſst durch Einw. von H_2SO_4 auf H_2O_2 während der Titration, veranlaſst ist.

Vf. weist nun nach, daſs bei Hinzufügung von H_2O_2 zu einer Mischung von H_2SO_4 und $KMnO_4$ aller Sauerstoff entwickelt wird, bei Hinzufügung von $KMnO_4$ zu einer Mischung von H_2O_2 und H_2SO_4 nur eine teilweise O-Entw. Platz greift, denn weder Überschwefelsäure, noch Caro's S. wird durch $KMnO_4$ leicht angegriffen. Ersetzt man andererseits die H_2SO_4 durch Essigsäure, so entspricht die entwickelte O-Menge genau dem hinzugefügten Permanganat, gleichgültig, ob das letztere zu einer Mischung von H_2O_2 u. Essigsäure, oder H_2O_2 zu einer solchen von Essigsäure und $KMnO_4$ gefügt wird. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 197. 16/11. [7/11.*] 1901.) Fahrenhorst.

C. W. Volney, *Über die Zersetzung der Chloride der Alkalimetalle.* Wie gewöhnlich angenommen wird, geht die Einw. von H_2SO_4 auf Alkalichloride nach der Gleichung vor sich:

$$RCl + H_2SO_4 = RHSO_4 + HCl.$$

Läſst man aber z. B. H_2SO_4 auf NaCl einwirken, in Mengen, welche der obigen Formel entsprechen, und bei gewöhnlicher Temperatur, so wird nur ungefähr die Hälfte des Chlorids zers., und um die Zers. zu vollenden, ist Anwendung von Hitze nötig. Vf. fand nun durch Bestimmung der entwickelten HCl und Analyse des im Kolben verbleibenden Rückstandes, daſs bei 18° H_2SO_4 auf NaCl einwirkt unter B. eines Polysulfats der Formel $NaH_3(SO_4)_2$ nach der Gleichung:

$$2NaCl + 2H_2SO_4 = NaH_3(SO_4)_2 + HCl + NaCl.$$

Nach Beendigung dieser Rk. hört die Gasentw. auf, u. die zweite Periode derselben beginnt erst beim Erhitzen, wobei das gebildete Polysulfat auf NaCl einwirkt:

$$NaH_3(SO_4)_2 + NaCl = 2NaHSO_4 + HCl.$$

Am Ende dieses Teils des Prozesses zeigte die M. im Kolben eine Temperatur von ca. 120°.

Die Einw. von H_2SO_4 auf KCl und NH_4Cl ist ebenso untersucht worden, und sollen die Verss. hierüber fortgesetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 820 bis 824. 25/11. [23/2.] 1901.) Fahrenhorst.

Henri Moissan, *Untersuchung des Ammoniumamalgams.* Das sogenannte Ammoniumamalgam läſst sich in reinem, stabilem Zustand gewinnen durch Einw. von Jodammonium auf Na-Amalgam, das in flüssigem, wasserfreiem NH_3 gel. ist. Das Reaktionsprod. bildet eine bei —39° beständige, metallische M., welche sich bei höherer Temperatur allmählich zers. und bei + 15° das 25—30fache ihres ursprünglichen Volums einnimmt. Als Zersetzungsprodd. erhält man 2 Vol. NH_3 auf 1 Vol.

H. Hiernach könnte es scheinen, als wenn das Radikal NH_4 in der That als solches existenzfähig wäre. Nach Ansicht des Vf's. ist dem aber nicht so, vielmehr sind die auftretenden Gase der Zers. eines zunächst gebildeten Ammoniumhydrürs zuzuschreiben. — Ein mit dem vom Vf. (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 289; C. **98**. II. 408) dargestellten Calciumhydrür vergleichbares *Natriumhydrür* entsteht durch Einw. von H auf Na bei 320° als durchsichtige, krystallisierte Verb., welche sich an der Luft entzündet, sehr hygroskopisch ist und sich mit W. zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 803—8. 18/11.* 1901.) HENLE.

Guntz, *Über die Darstellung des Bariums.* Durch Elektrolyse einer gesättigten $BaCl_2$-Lsg. unter Anwendung einer Quecksilberkathode und einer Platiniridiumanode erhält man leicht 3%ig. *Bariumamalgam.* Entgegen der Angabe von MAQUENNE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **7**. 367) kann man unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln (allmähliches u. sehr langsames Erhitzen im elektrischen Ofen) das Hg abdestillieren. Erhitzt man so langsam, daß man nach 3 Stdn. 600° erreicht, so bleibt im Schiffchen ein geschmolzenes Amalgam zurück. Bei langsamer Steigerung der Temperatur bleibt bei ca. 850° ein Amalgam mit ca. 90% Ba zurück. Bei ca. 1150° siedet das Metall. Kühlt man in geeigneter Weise die beiden Enden des zum Erhitzen benutzten Porzellanrohrs, so kann man bei ca. 1000° reines Barium erhalten.

Entgegen den Angaben von FREY (LIEBIG's Ann. **133**. 367) ist Ba unterhalb 1000° vollkommen geschmolzen, der E. liegt noch viel tiefer. Das Barium muß, da es im Schiffchen sehr fest haftet, mittels Meißel herausgelöst werden. Es ist vollkommen frei von Hg, mit silberweißem Metallglanz beim frischen Schnitt, es ist wenig härter als Blei. Bei lebhafter Rotglut ist es flüchtig. Wirft man ein Stück Ba auf geschmolzenes $BaCl_2$ bei Rotglut, so steigt es in die Fl. hinab, verflüchtigt sich dann und verbrennt mit grüner Flamme. Ba oxydiert sich schnell an der Luft, so daß es oft Feuer fängt. Wie Li und Ca giebt das Ba mit flüssigem NH_3 eine Ammoniumverb., welche sl. in NH_3, aber wenig beständig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 872—74. [25/11. 1901.*].) HESSE.

Wilh. Heinr. Gintl, *Über die Darstellung krystallisierter Thonerde im elektrischen Schmelzofen und einige Nebenprodukte dieses Schmelzprozesses.* Vf. hat verschiedene Sorten Bauxit mit einem geringen Prozentsatz Kokskleie oder Kohle und einem nur mäßigen Zusatze von Kochsalz im elektrischen Ofen niedergeschmolzen bei etwa 1000 Ampère Stromaufwand und 100 Volt Spannung. Nach dem Niederschmelzen flossen durch die Abstichöffnung zunächst dünnfl. Metallmassen ab, im wesentlichen ein siliciumreiches Roheisen mit 83,15% Fe, 13,94% Si, 0,35% Al und 0,24% Ti. Dann kam eine zähflüssige Schmelze. In Hohlräumen dieser erkalteten Schmelze fanden sich fast jedesmal größere, oft mehrere Zentimeter lange und bis 2 cm und darüber breite Krystalle, die äußerlich schwach glasglänzend und grau bis graubraun erschienen und in dünnen Schichten zum Teil hellbräunlich bis fast farblos durchscheinend waren, bei Verwendung eines französischen Bauxits aber prachtvoll blau. Die bräunlichen Krystalle enthielten 81,88% Al_2O_3, 0,79% Fe_2O_3, 0,50% MnO, 1,83% CaO, 0,35% MgO, 2,07% Na_2O, 0,65% TiO_2, 12,28% SiO_2. Blau durchscheinende Krystalle hatten bei zwei Proben 66,35 und 70,18% Al_2O_3, 8,36 u. 6,33% Fe_2O_3, 0,27 u. 0,28% MnO, 1,67 u. 1,25% CaO, 0,64 u. 0,58% MgO, 5,02 u. 4,95% Na_2O, 0,50 u. 0,59% TiO_2, 16.79 u. 16,02% SiO_2. Vf. glaubt, daß die blaue Farbe dieser Krystalle, wie auch des natürlichen Saphirs, durch ein niederes Oxyd des Titans hervorgerufen wird.

Die Metallm. zeigt sich nicht selten an Stellen, welche während des Erkaltungsprozesses dem Luftzutritte ausgesetzt waren, mit einer metallglänzenden, kupferroten Schicht überzogen, welche zumeist eine federförmige Zeichnung zeigt. Hauptbestand-

teile dieser Schicht sind Titan und Stickstoff neben Spuren C, Si, Fe. Es ist noch unentschieden, ob der Anflug Stickstofftitan oder Cyanstickstofftitan ist. In Hohlräumen einzelner Blöcken zeigten sich mehrfach oft ganz isoliert kleine hanfkorn- bis pfefferkorngroße Kügelchen von teils prächtig rubinroter, teils schön blauer Farbe, im wesentlichen ein eisenhaltiges Aluminium mit eingeschlossenem Silicium u. Titan und beigemengtem Aluminiumcarbid, mit 61,4% Al, 12,8% Fe, 18,8% Si, 1,79% C. Die gefärbte Außenschicht bestand vornehmlich aus Al_2O_3. (Z. f. angew. Chem. 14. 1173—79. 19/11. 1901. Prag. Lab. f. allg. u. analyt. Chem.) Wox.

E. Baud, *Über die Verbindungen des Aluminiumchlorids mit Alkalichloriden.* Erhitzt man in den der Formel entsprechenden Mengenverhältnissen Al_2Cl_6 und Alkalichloride in geschlossenen Röhren auf 250—270° (Ölbad), bis kein Sublimat von Al_2Cl_6 mehr entsteht, so erhält man folgende *Alkalialuminiumdoppelchloride:* $Al_2Cl_6 \cdot 2NaCl$, Bildungswärme: +11,84 Cal. — $Al_2Cl_6 \cdot 2KCl$, Bildungswärme: +26,38 Cal. — $Al_2Cl_6 \cdot 2NH_4Cl$, Bildungswärme: +26,53 Cal. Alle Doppelchloride destillieren ohne Zers. Aus den erhaltenen Zahlen ergiebt sich, daß die Kalium- und Ammoniumverb. einander sehr ähnlich sind, während die Na-Verb. eine viel kleinere Bildungswärme hat. — Durch Erhitzen der obigen Verbb. mit einem dritten Mol. Alkalichlorid auf 500° kann man *Aluminiumalkalidoppelchloride* der allgemeinen Formel $Al_2Cl_6 \cdot 3MCl$ erhalten. Setzt man mehr als 1 Mol. Alkalichlorid hinzu, so bleibt der Überschuß ungeschmolzen, während der geschmolzene Anteil die Zus. $Al_2Cl_6 \cdot 3MCl$ hat. Die Na-Verb. $Al_2Cl_6 \cdot 3NaCl$ hat die Bildungswärme +15,29 Cal., die K-Verb. die Bildungswärme +30,53 Cal.

Durch Schmelzen der Alkalichloride im Platintiegel und allmähliches Zusetzen der Verbb. $Al_2Cl_6 \cdot 2MCl$ zu der geschmolzenen M. werden Verbb. der Formel $Al_2Cl_6 \cdot 6MCl$ erhalten. Die Na-Verb. $Al_2Cl_6 \cdot 6NaCl$ hat die Bildungswärme +19,45 Cal., die K-Verb. die Bildungswärme +36,636 Cal. — Diese Verbb., welche man *geschlorte Kryolithe* nennen könnte, scheinen bestimmte Verbb. zu sein, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorzugehen scheint:

	NaCl	KCl
Die beiden ersten Mol. entwickeln pro Mol. . . .	5,92	13,19
Das dritte Mol.	3,45	4,15
Das vierte, fünfte und sechste Mol.	1,41	2,035

Bei einer erneuten Addition von Alkalichlorid findet sehr geringe Wärmeentw. statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 869—71. [25/11. 1901.*].) Hmsn.

B. D. Steele, *Die Stelle der Metalle der seltenen Erden unter den Elementen.* Zwischen Cer = 140 und Tantal = 183 fehlen bei der üblichen Anordnung der Elemente im periodischen System noch 15 Elemente. Die Metalle der seltenen Erden haben Atomgewichte, die zwischen diesen Zahlen liegen. Sie gehören aber naturgemäß sämtlich in die dritte Gruppe. Der Vf. nimmt an, daß diese Metalle zu einer interperiodischen Gruppe gehören, die gewisse Analogien zu der achten Gruppe besitzt. Die beiden ersten Reihen des Systems umfassen Elemente mit deutlich periodischer Änderung aller Eigenschaften. Dann folgen zweimal zwei Reihen von 17 Elementen mit je drei Elementen ohne periodisch ändernde Eigenschaften. Geht man dann zu den Reihen mit noch höheren Atomgewichten über, so nimmt die Anzahl der interperiodischen Elemente zwischen den periodischen Elementen zu. In diese Gruppe der interperiodischen Elemente gehören die Metalle der seltenen Erden. Dann folgt wieder eine periodische Gruppe, von der nur Thor und Uran bekannt sind, und zu der vielleicht Radium und Polonium gehören. Daß

die periodische Änderung der Eigenschaften bei Eisen, Kobalt und Nickel, bei den Platinmetallen und auch bei den Metallen der seltenen Erden ausbleibt, ergiebt sich aus einer Kurve der Molekularvolume der typischen Oxyde und aus der Kurve der Atomvolume der Elemente. Um die letzteren, über welche Angaben fehlen, zu berechnen, geht Vf. davon aus, daſs das Atomvolum des Sauerstoffs in den Oxyden der Alkalimetalle negativ, in denen des Si, P, S, Cl positiv und in den dazwischen liegenden nahe Null ist. Für Zr, La, Ce, Th ist das Atomvolum des Sauerstoffs der Oxyde 0, + 1, + 2, + 2. Der Vf. nimmt an, daſs es in den seltenen Erden nahe + 1,5 ist, und berechnet hieraus die Atomvolume der Elemente. Daſs man kleine Atomvolume für die Metalle der seltenen Erden erhält, stimmt damit überein, daſs nach ABEGG und BODLÄNDER Elemente mit geringer Elektroaffinität kleine Atomvolume besitzen. Es stimmt auch mit dem magnetischen Verhalten überein, da nach STEFAN MEYER paramagnetische Elemente kleine Atomvolume besitzen. (Chem. News **84**. 245—47. 21/11. 1901. Melbourne.) BODLÄNDER.

J. Koppel, *Alkoholhaltige Chromihalogenverbindungen.* I. Chromichlorid. Aus einer dunkelbraunroten Lsg. von metallischem Chrom in einer Lsg. von trockener HCl in absolutem A. scheiden sich beim Stehen über kons. H_2SO_4 im Vakuumexsikkator nach einem oder mehreren Tagen tiefrote Krystallnadeln ab, deren Analyse die Zus. $CrCl_3 \cdot 3C_2H_5OH$ ergiebt. Die Krystalle sind in trockener Luft haltbar, an feuchter gehen sie in grünes Chromichloridhexahydrat über. Die alkoh. Lsgg. zeigen eine auffällige Änderung der Farbe von Rot in Grün, mit der eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit parallel geht, die der Vf. bei 0° genauer studiert hat. Über die Natur der damit verbundenen chem. Veränderung besteht noch Ungewiſsheit; der Vf. neigt mehr zu der Annahme einer „Alkoholyse“ als zu einer Veränderung ähnlich der von WERNER und GUBSER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1579; C. **1901**. II. 169) beobachteten Umwandlung, ohne die Frage für entschieden zu halten. — Beim Einleiten von HCl geht die grüne Lsg. wieder in die rote über. Auch beim Konzentrieren über kons. H_2SO_4 oder beim Eindampfen werden die Lsgg. wieder rot. Bei Ausschluſs von W. läſst sich der Farbenumschlag durch abwechselndes Erwärmen u. Erkalten beliebig wiederholen. Mit dem Übergang der grünen Lsgg. in die rote ist jedoch ebenfalls eine Zunahme der Leitfähigkeit verbunden, woraus der Vf. schlieſst, daſs die durch Erwärmen bewirkte Veränderung anderer Natur ist, als die oben genannte. — Das rote Chlorid lieſs sich noch durch Auflösen von violettem Chromchlorid in A. bei Zusatz von Zn, Mg, Cr oder etwas Chromoacetat und Eindunsten der Lsg. gewinnen. Dagegen gab eine durch Reduktion von Bichromat erhaltene Lsg., die sonst die gleichen Eigenschaften besaſs, kein festes Chlorid.

II. Chromibromid. Das auf analoge Weise dargestellte Tribromid sieht dunkelbraun aus, hat aber infolge Einschlusses von Mutterlauge etwas wechselnde Zus. Die braunen Lsgg. werden mit der Zeit grün. Der Vf. weist zum Schluſs auf die Vermutung hin, daſs die Thatsache, daſs beim Auflösen in A. kein Chromosalz entsteht, mit der Unlöslichkeit desselben in A. zusammenhinge. (Z. anorg. Ch. **28**. 461—73. 26/11. [Sept.] 1901. Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.) BÖTTGER.

Hermann Itzig, *Über einige komplexe Verbindungen der Uransäure.* WALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2889; C **98**. I. 168) fand, daſs alkal. Uranylsalzlsg. eine erhebliche Steigerung der optischen Aktivität von Weinsäure- u. Äpfelsäurelsg. hervorruft, und daſs die Steigerung nur bei hydroxylhaltigen SS. eintritt. Vf. hat die Frage, ob in solchen Lsgg. Verbb. anzunehmen sind, deren Hydroxylwasserstoffe ebenfalls durch Alkali oder den Uranylrest ersetzt sind, zu entscheiden, bezw. die sehr stark optisch wirksamen Verbb. der Uransäure mit der Wein- u. Äpfelsäure zu isolieren versucht. Zunächst hat Vf. nach der Vorschrift von PÉLIGOT (LIEBIG's

Ann. 56. 231) Uranyltartrat dargestellt und ein Salz erhalten, dessen Wassergehalt der Formel $UrO_2C_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$ entspricht. Dieses Salz ist in Lsg. fast garnicht dissociiert, sein molekulares Drehungsvermögen (gef. + 403,9 u. + 410,2) ist annähernd siebenmal so grofs, als der Gröfsenordnung der neutralen Tartrate entspricht. Das Uranyltartrat ist demnach kein Salz, sondern eine kondensierte Uranweinsäure. Die Fähigkeit dieser Verb., ein Mol. Alkali aufzunehmen, wird am leichtesten durch Annahme der Konstitutionsformel $HOOC \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COO \cdot UrO_2 \cdot OH$ erklärt. Mit dieser Annahme steht im Einklang, dafs aus Kaliumsalzen kein Weinstein gefällt wird, dafs $CaCl_2$ u. $BaCl_2$ keine Ndd. geben, und dafs NH_3 nur kons. Lsgg. unvollständig fällt. KOH ruft erst nach Zusatz von mehr als 2 Mol. Nd. hervor.

Da kleine Mengen KOH in der Lsg. der Verb. keinen Nd. hervorrufen, untersuchte Vf. die Einw. von Uransäure auf weinsaure Salze. Bei neutralen Tartraten findet keine Einw. statt, während sich Uransäure in sauren Tartraten zu einer gelben Fl. löst, die im Lichte sehr schnell braungelb wird. Krystallisierte Verbb. liefsen sich aus diesen Lsgg. nicht gewinnen, jedoch entsprach in einer frisch dargestellten Lsg. von Uransäure in saurem Kaliumtartrat der Gehalt an K_2O u. UrO_3 der Formel $KOOC \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COO \cdot UrO_2 \cdot OH$. Die Molekulardrehung weist mit Sicherheit auf eine komplexe Verb. hin. Die für M_D gefundenen Werte schwanken zwischen + 500,4 und + 511,1. Die von WALDEN beobachtete Erhöhung der spez. Drehung der Weinsäure auf Zusatz von Uranylsalz u. Alkali beruht auf der B. der komplexen Weinsäure u. ihrer Alkalisalze. Da in diesem Falle freie HNO_3 im hydrolytisch gespaltenen Uransalz enthalten ist, ist die Steigerung verhältnismäfsig schwach.

Auch Äpfelsäure löst Uransäure leicht u. bildet eine komplexe Verb. $UrO_3 \cdot C_4H_6O_5$. Die Lsg. ist ziemlich lichtbeständig, aber nicht krystallisierbar. Die für M_D gefundenen Werte schwanken zwischen — 459,0 und — 467,3. Die Molekulardrehung übertrifft demnach die der neutralen Malate um das 30fache. Das Verhalten der Verb. entspricht am besten der Formel $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COO \cdot UrO_2 \cdot OH$. Die Einw. von Uransäure auf neutrale oder saure Malate ist ebenfalls analog, wie bei den Tartraten. 1 Mol. saures Natriummalat löst 1 Mol. Uransäure. Das Natriumuranmalat ist eine amorphe, gelbe Verb. Der Gehalt an Na und an UrO_3 entspricht der Formel $UrO_2C_4H_5O_5Na + 2H_2O$. Die für M_D gefundenen Werte schwanken zwischen — 681,6 und — 686,5. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3822—27. [23/11.] 12/11. 1901. Chem. Inst. d. Akademie Münster i. W.) ALEXANDER.

Julius Friedrich Sacher, *Über die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd und Bleichlorid.* I. **Natriumhydroxyd.** Die Unterss. mit geschmolzenem NaOH erfolgten in dem Temperaturgebiet 385—563° und erstreckten sich auf die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Polarisationsentladung und der Zersetzungspunkte nach den Methoden von LE BLANC und NERNST-GLASER-BOSE. Als Elektrodenmaterial wurde Eisen, das sich nach Eintritt des passiven Zustandes zwischen diesem und der Natronschmelze sehr gut eignet, verwendet. Mit Bezug auf die Vorgänge an der Kathode konnten zwei scharfe Punkte, beispielsweise 1,16 Volt bei 390° u. 2,06 Volt bei 389°, die der Vf. mit der Wasserstoff-, bezw. Natriumionentladung in Zusammenhang bringt, beobachtet werden. Von den anodischen Punkten: 0,11 Volt bei 395° u. 1,34 Volt bei 393° ist nur der höhere deutlich ausgeprägt, den der Vf. zur Entladung des OH'-Ions (analog dem Befunde von GLASER) in Beziehung setzt. Bemerkenswert ist, dafs die Schärfe der niederen Zersetzungspunkte mit fortschreitender Entwässerung zurückgeht, woraus der Vf. folgert, dafs das geschmolzene NaOH die Ionen Na' u. OH' enthält. Für den Umfang der Dissociation in Na', H' und O'' ist die Beteiligung des W. unbestimmt. Nach den Entladungskurven ergab sich besonders mit dem Zersetzungspunkt für Na' Übereinstimmung.

II. **Bleichlorid.** Die Verss. mit geschmolzenem Bleichlorid wurden zwischen

575—694° ausgeführt, und zwar nach der Zersetzungsmethode unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der verschiedenen Trennung von Kathoden- u. Anodenraum. Die verschiedenen benutzten Anordnungen waren die von GARRARD (Z. f. Elektrochemie 6. 214; C. 99. II. 857), bestehend in einem Cylinderrohr mit möglichst geringer Trennung von Kathoden- und Anodenraum, die von CZEPINSKI (Z. anorg. Ch. 19. 217; C. 99. I. 465), ein Winkelrohr ohne Einkapselung der Elektrode, und die von HELFENSTEIN (Z. anorg. Ch. 23. 305; C. 1900. I. 893), ein Winkelrohr mit Einkapselung. Der zeitliche Verlauf der Polarisationsentladung geschah nach den beiden letzteren Methoden. Die Verss. haben ergeben, daſs nach GARRARD's Methode zwei Knickpunkte beobachtet werden, von denen der Wert des niedrigeren stark schwankt und dementsprechend bei den Beobachtungen nach den anderen Methoden zurücktritt. Das gleiche Ergebnis wurde aus der Beobachtung der Polarisationsentladung erhalten. Der höhere Punkt liegt scharf bei 1,2 Volt. Der niedere Zersetzungspunkt ist eine durch Diffusion von Bleidampf von der Kathode zur Anode hervorgerufene Depolarisationserscheinung. Der Vf. bringt demgemäſs den höheren Zersetzungspunkt mit der Dissociation nach dem Schema:

$$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb\cdot + 2Cl'$$

in Zusammenhang und hält die Richtigkeit der Erklärung von GARRARD, nach der die beiden beobachteten Zersetzungspunkte ein Anzeichen stufenweiser Dissociation seien, für zweifelhaft. Die Methode der Polarisationsentladung ergab für $PbCl_2$ sicherere Resultate als die der Zersetzungsmethode. Die beobachtete Abhängigkeit der elektromotorischen Gegenkraft von der Elektrolysierspannung läſst ein Maximum der Polarisation vermuten. — Wegen der experimentellen Einzelheiten muſs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. (Z. anorg. Ch. 28. 385—460. 26/11. 1901. Zürich. Elektrochem. Lab. d. eidgen. Polytechnikums.) BÖTTGER.

W. Herz, *Über die Hydroxyde von Zink und Blei.* Die Verss. erstrecken sich darauf, daſs der Vf. einerseits die erforderliche Laugenmenge zur Auflösung einer frisch erzeugten Fällung von Zink-, resp. Bleihydroxyd u. andererseits die Sättigungskonzentration derselben Lauge in Bezug auf Hydroxyde, die durch Fällung dargestellt und im Vakuumexsikkator und im Trockenschrank bei 60—70° getrocknet waren, feststellte. Für das frisch gefällte $Zn(OH)_2$ ergab sich auf 1 $Zn^{\cdot\cdot}$ 6,0 OH', für das getrocknete 35,8 OH'. Für Bleihydroxyd sind die entsprechenden Zahlen 8,5, resp. 8,8. Daraus schlieſst Vf. mit Bezug auf $Zn(OH)_2$ auf eine Modifikationsänderung. Die Sättigung der getrockneten Hydroxyde stellte sich sehr langsam ein. (Z. anorg. Ch. 28. 474—76. 26/11. 1901. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BÖTTGER.

Fernand Meyer, *Über die Verbindungen des Goldes mit Chlor.* Durch flüssiges Chlor wird Gold in der Wärme vollständig in *Goldchlorid*, $AuCl_3$, übergeführt, eine Verbindung, welche sich in warmem flüssigem Cl auflöst und beim Abkühlen dieser Lösung in weinroten, hygroskopischen Krystallen ausscheidet. Zur Darstellung desselben wurde das von MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 768; C. 1901. II. 1325) beschriebene Verf. angewandt. Bei ca. 150° beginnt die Verb. in Goldchlorür, AuCl, und Cl zu dissociieren. Das *Goldchlorür* bildet einen graugrünen Körper, seine Dissociation in Au und Cl beginnt bei ca. 170°. Vf. hat den Dissociationsdruck der beiden Chloride bei verschiedenen Temperaturen gemessen; die gefundenen Zahlen ermöglichen die Ermittelung der Bedingungen für Temperatur und Druck, die man einhalten muſs, um $AuCl_3$ oder AuCl zu erhalten. Auſser AuCl existiert keine weitere Au-Verb., die weniger Cl enthält als $AuCl_3$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 815—18. [18/11.* 1901].) HENLE.

Jas. Lewis Howe, *Beiträge zur Kenntnis der Rutheniumverbindungen.* IV. *Die*

Chloride. Vf. hat die Rubidium- und Cäsiumverbb. der von CLAUS beschriebenen Rutheniumtrichloridreihe $RuCl_3 \cdot 2XCl$ und der von ANTHONY erhaltenen Tetrachloridreihe $RuCl_4 \cdot 2XCl$ dargestellt und beschreibt zugleich einige Glieder einer neuen zwischen dem Tetroxyd u. dem Tetrachlorid liegenden Reihe der allgemeinen Formel $RuO_2Cl_2 \cdot 2XCl$. — Als Ausgangsmaterial für die Unters. diente Rutheniumtetroxyd, RuO_4, erhalten aus Alkaliruthenat. Letzteres wird anstatt wie früher durch Schmelzen von Ru mit KOH und Salpeter besser durch Erhitzen des Metalls mit der 3—4-fachen Menge Natriumperoxyd im Nickeltiegel bis zum Schmelzen der M. dargestellt. Die Schmelze wird in wenig W. gelöst und durch die in einer Retorte befindliche Lsg. ein rascher Chlorstrom geleitet, wobei RuO_4 als goldgelber Dampf übergeht, dessen vollkommene Dest. durch allmähliches Erhitzen bis zum Sieden unterstützt wird.

Behandelt man RuO_4 mit HCl in der Kälte, so entsteht eine rötlichgelbe Lsg., welche beim Stehen oder beim Erwärmen unter Cl-Entw. dunkelrot wird. Beim Hinzufügen von Alkalichlorid zu dieser Lsg. erhält man Trichloridverbb. der Formel $RuCl_3 \cdot 2XCl$. *Cäsiumruthenium trichlorid*, $Cs_2RuCl_5 \cdot H_2O$, dunkelbraunes, aus mikroskopischen orthorhombischen Tafeln bestehendes Pulver. Die Krystalle sind braun, wenn sie dünn, dunkelbraunrot, wenn sie dicker sind. Das Salz ist sl. in W. und HCl. *Rubidiumruthenium chlorid*, $Rb_2RuCl_5 \cdot H_2O$, ist dem Cäsiumsalz sehr ähnlich. Rutheniumtrichlorid bildet mit Cäsiumchlorid noch eine Anzahl komplexer Salze. So wurde ein braunes krystallinisches Pulver der Zus. $3CsCl \cdot 2RuCl_3 \cdot 3H_2O$, ferner schwarze Oktaeder der Formel $3CsCl \cdot 2RuCl_3 \cdot H_2O$ und ein schokoladenfarbenes Pulver der Zus. $5CsCl \cdot 3CuCl_2 \cdot H_2O$ erhalten und analysiert. Doch konnte nicht festgestellt werden, ob wirklich einheitliche Verbb. vorliegen.

Läßt man auf Rutheniumtetroxyd eine wenig HCl und viel Alkalichlorid enthaltende Lsg. einwirken, so bilden sich Oxychlorruthenate nach der Gleichung:

$$RuO_4 + 4HCl + 2XCl = 2XCl \cdot RuO_2Cl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

So wurden erhalten *Cäsiumoxychlorruthenat*, $Cs_2RuO_2Cl_4$, und *Rubidiumoxychlorruthenat*, $Rb_2RuO_2Cl_4$. Beide Salze bilden dunkelpurpurrote reguläre Krystalle der Formen O, ∞O und $\infty O \infty$, l. in k. HCl zu rosenroter Fl., welche bei der Verdünnung gelb wird. Durch W. werden sie momentan zers. unter B. einer schwarzen Fällung, ebenso durch HNO_3 und H_2SO_4 unter Auftreten eines Geruchs nach RuO_4 oder Ozon. Beim Kochen mit kons. HCl entstehen Doppelsalze des Rutheniumtetrachlorids nach der Gleichung:

$$2CsCl \cdot RuO_2Cl_2 + 4HCl = 2CsCl \cdot RuCl_4 + 2H_2O + Cl_2.$$

Cäsiumchlorruthenat, Cs_2RuCl_6, und *Rubidiumchlorruthenat*, Rb_2RuCl_6, bilden dunkelbraune Oktaeder, dunkelpurpurrot im durchfallenden Licht. Sie sind unl. in k. W., wl. in HCl. Erhitzt man sie mit W., so entsteht eine dunkelbraune Lsg. unter teilweiser Zers. der Salze. Auf Zusatz eines Tropfens kons. HCl zu dieser Lsg. entsteht eine tief purpurrote Färbung, welche bald verschwindet. Dies ist die einzige bisher gefundene Rk., welche eine Unterscheidung zwischen dem Tetrachlorid und dem Trichlorid erlaubt.

Kocht man die sehr verdünnte schwach salzsaure Lsg. des Rutheniumtetrachlorids mit Alkohol, so entsteht ein rosenrotes Salz, welches wahrscheinlich *Cäsiumaquochlorruthenat*, $2CsCl \cdot Ru(H_2O)Cl_5$, darstellt. Es kann ebenso bei der elektrolytischen Reduktion des Trichlorids nach Fällung mit CsCl aus dem Filtrat isoliert werden. Prismen, swl. in W., l. in HCl mit rosenroter Farbe. Krystallisiert aus HCl unverändert, beim Abdampfen der Lösung geht es zum Teil in Cäsiumchlorruthenat, Cs_2RuCl_6, über.

Bei der Reduktion von Rutheniumtrichlorid entsteht eine blaue Lsg., welche

wahrscheinlich der B. eines Bichlorids, $RuCl_2$, zuzuschreiben ist. Es gelang nicht, diese Verb. zu isolieren, wohl aber wurde durch Reduktion auf elektrolytischem Wege und Hinzufügen von CaCl zur blauen Lsg. ein Salz erhalten, welches die wahrscheinliche Zus. $3CaCl \cdot 2RuCl_2 \cdot 2H_2O$ besitzt. Es bildet eine grünlichblaue bis olivengrüne Fällung, welche sich äußerst leicht oxydiert. Es wurden ebenfalls Verss. über die Reduktion des Rutheniumtrichlorids durch Stannochlorid gemacht, welche aber noch nicht abgeschlossen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 775—88. 25/11. [20/8.] 1901. Lexington. Va. Washington and Lee University.) FAHRENHORST.

Organische Chemie.

G. Mez, *Krystallographische Untersuchung einiger Derivate des Carbamids. Harnstoff.* Tetragonale Säulen (sphenoidisch hemiëdrisch) a : c = 1 : 0,8333. D. 1,335. Meßbare Krystalle durch Abkühlen der h. kons. Lsg. in einer Mischung von A. mit Bzl. oder Anilin im schwedischen Topfe. — *Methylharnstoff.* L. in W., A., Amylalkohol, Acetessigester, Methylalkohol, unl. in Bzl., Lg., Ä. Rhombische Säulen 0,9904 : 1 : 1,2127. D. 1,204, starke negative Doppelbrechung, höchst vollkommene prismatische, vollkommene basale Spaltbarkeit. — *a-a-Dimethylharnstoff.* Beim langsamen Verdunsten einer Lsg. in Chlf. flächenreiche Krystalle. Monokline Säulen, 1,2095 : 1 : 1,7074, ac = 93° 52½′. Starker Glasglanz. Höchst vollkommene orthopinakoidale, deutliche basale Spaltbarkeit. Kräftige negative Doppelbrechung. D. 1 255. — *a-b-Dimethylharnstoff.* Rhombische, prismatische Gestalten, 0,4394 : 1 : 1,0600. An der Luft rasch trübe. Vollkommene basale Spaltbarkeit, D. 1,142. — *Trimethylharnstoff.* Meßbare Krystalle durch langsames Verdunsten der ätherischen Lsg. im Vakuum. Monokline Säulen, 2,1369 : 1 : 1,8632, ac = 99° 45′. Zerfließt an der Luft in wenig Sekunden. D. 1,19. — *Phenylharnstoff.* Monokline Tafeln, 1,3082 : 1 : 0,2121, ac = 94° 7′. Sehr vollkommene orthopinakoidale Spaltbarkeit Positive Doppelbrechung. — *a-a-Diphenylharnstoff.* Aus verdunstender alkoh. Lsg. Rhombische Tafeln, 0,9891 : 1 : 1,2221. Höchst vollkommene basale, vollkommene makropinakoidale, deutliche brachydomatische Spaltbarkeit. Positive Doppelbrechung. D 1,276. — *a-b-Diphenylharnstoff.* Beim Abkühlen h. kons. alkoh. Lsg. Rhombische Tafeln, 0,8611 : 1 : 1,1165. Höchst vollkommene brachypinakoidale u. brachydomatische, vollkommene basale Spaltbarkeit. Sehr starke negative Doppelbrechung. D. 1,239. — *Triphenylharnstoff.* Beim Abkühlen h. kons. alkoh. Lsg. im schwedischen Topfe. Monoklin, 1,3008 : 1 : 0,5406, ac = 104° 22′. Prismen u. Tafeln. Höchst vollkommene ortho- u. klinopinakoidale Spaltbarkeit. Starke negative Doppelbrechung. D. 1,243. — *Tetraphenylharnstoff.* Beim Abkühlen der h. kons. alkoh. Lsg. Rhombisch, 0,9614 : 1 : 1,1964. Schöne, glasglänzende, gelb durchsichtige Krystalle mit deutlicher basaler und brachypinakoidaler Spaltbarkeit. Starke negative Doppelbrechung, D. 1,222. — *Thioharnstoff.* Rhombisch (durch langsames Verdunsten der mit H_2S gesättigten Lsg. in Methylalkohol), 0,7163 : 1 : 1,1155. Höchst vollkommene brachy- u. makropinakoidale Spaltbarkeit. D. 1,405. — *Phenylthioharnstoff.* Bei langsamem Verdunsten der alkoh. Lsg. klar durchsichtige, rhombische Prismen, 0,5898 : 1 : 0,8201. Höchst vollkommene basale u. brachypinakoidale Spaltbarkeit, starke negative Doppelbrechung, D. 1,330. Beim Erkalten der h. kons. wss. Lsg. im schwedischen Topfe lange monokline Prismen, 0,5697 : 1 : 0,7472, ac = 93° 46′. Vollkommene prismatische u. basale Spaltbarkeit. D. 1,339. — *Thiocarbanilid.* Beim Erkalten der h. kons. alkoh. Lsg. im schwedischen Topfe rhombisch 0,7150 : 1 : 3,2597. Sehr vollkommene basale Spaltbarkeit, positive Doppelbrechung, D. 1,318. — *a-b-Phenylmethylsulfoharnstoff.* Bei langsamem Verdunsten der mit H_2S gesättigten Lsg. in Methylalkohol Tafeln

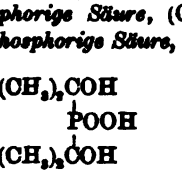
u. Pyramiden, tetragonal, a : c = 1 : 3,1548. D. 1,105. Sehr vollkommene basale Spaltbarkeit. (Z. Krystall. 35. 242—71.) ETZOLD.

F. J. P. van Calker, *Krystallographische Untersuchung von Cytisin und Methylcytisin.* (Darsteller RAUWERDA, C. 1900. II. 268.) *Cytisin*, $C_{11}H_{14}N_2O$. Aus absolutem A. rhombisch-bisphenoidisch, 0,6768 : 1 : 0,5574. Nach der c-Axe gestreckt, starke Doppelbrechung. — *Methylcytisin* $C_{11}H_{13}N_2O \cdot CH_3$. Aus absolutem Alkohol rhombisch-bisphenoidisch, 0,7973 : 1 : 0,9632. Nach der c-Axe gestreckt. — *Methylcytisin* $C_{11}H_{13}N_2O \cdot CH_3 \cdot 2H_2O$. Aus W. rhombisch-bisphenoidisch, 0,61556 : 1 : 1,8572. Farblose durchsichtige Tafeln nach der Basis. (Z. Krystall. 35. 274—76.) ETZOLD.

P. v. Sustschinsky, *Krystallformen einiger organischer Körper.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29; C. 96. II. 490.) *α-Pinonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$. Aus Essigäther u. Methylalkohol. Monoklin-prismatisch, 0,5445 : 1 : 0,6187, ac = 104° 2′. Optisch inaktiv. Eine vollkommene u. eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit. Starke Doppelbrechung. D. 1,216. — *Homoterpenyldiuramethylketon*, $C_{10}H_{16}O_3$. Aus Essigäther. Monoklin-prismatisch, 1,0095 : 1 : 1,26155, ac = 112° 48′. Keine Spaltbarkeit, Tafeln bis Säulen. Starke Doppelbrechung. — *Transterpen*, $C_{10}H_{20}O_3$. Aus Essigäther u. Methylalkohol. Monoklin prismatisch, 1,55575 : 1 : 2,7566, ac = 98° 55½′. Meist nach der b-Axe verlängert, weich u. biegsam wie Gips. Höchst vollkommene orthopinakoidale Spaltbarkeit. Positive Doppelbrechung. D. 1,222. (Z. Krystall. 35. 278—82.) ETZOLD.

A. Trillat, *Oxydation der ungesättigten Alkohole durch Kontaktwirkung. Darstellung von Vanillin.* Vf. hat das früher (C. 1901. II. 26. 178) beschriebene Verf. auf *Allylalkohol*, *Isoeugenol* und *Zimmtalkohol* ausgedehnt. Es ergiebt sich aus der Unters., daſs bei dieser Rk. Spaltung des Molekülś an der Stelle der Doppelbindung unter B. eines Aldehyds eintritt. Beim Allylalkohol ist die Oxydation energisch genug, um das Glühen der Platinspirale aufrecht zu erhalten. Bei der Kontaktoxydation des Allylalkohols bilden sich neben *Akrolein* beträchtliche Mengen Formaldehyd und wenig Glyoxal, CHO·CHO. — Die Oxydation von Zimmtalkohol ergab Zimmtaldehyd. — Bei der Oxydation von 100 g Isoeugenol wurden 2,9 g *Vanillin* neben groſsen Mengen unveränderten Isoeugenols erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 822—24. [18/11.* 1901].) HESSE.

C. Marie, *Über die dioxyisopropylunterphosphorige Säure.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 219; C. 1901. II. 526) beschriebene dioxyisopropylunterphosphorige Säure, $PO_2H_2(C_3H_6O)_2$, F. 185—186°, verliert beim Erhitzen auf 150° u. beim Kochen mit SS. oder Alkalien leicht Aceton. Beim Kochen mit $HgCl_2$ entsteht die Säure $(C_3H_6O)H_2PO_2$. — Na-Salz, $(C_3H_6O)_2PO_2H_2Na + 3H_2O$, farblose, zerflieſsliche Krystalle, l. in A. — Pb-Salz, $[(C_3H_6O)_2PO_2H_2]_2Pb + 2H_2O$, harte, zerflieſsliche Krystalle, l. in ca. 3—4 Tln. W. — Ag-Salz, wl. in A. — Lanthansalz, $[(C_3H_6O)_2H_2PO_2]_3La_2$, weniger l. in h. W. als in k. W. — *Diacetyldioxyisopropylunterphosphorige Säure*, $(C_3H_6O)_2PO_2H(C_2H_3O)_2$, F. 171°. — *Dibenzoyldioxyisopropylunterphosphorige Säure*, $(C_3H_6O)_2PO_2H(C_6H_5CO)_2$, F. 195—196°, ll. in A. u. Aceton, swl. in Ä. und Bzl. — *Äthylester der dioxyisopropylunterphosphorigen Säure*, $(C_3H_6O)_2PO_2H_2 \cdot C_2H_5$, klare Krystalle, F. 95°, l. in W. — *Methylester der dioxyisopropylunterphosphorigen Säure*, F. 92°. — Auf Grund der vorstehenden Untersuchungen erteilt Vf. der Säure die vorstehende Konstitutionsformel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 818—20. [18/11.* 1901].) HESSE.



Theodor Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* VIII. **Hermann**

Hille, *Das Hydrazid und Azid der Propionsäure und der Isovaleriansäure.* Darst. und Rkk. des *Hydrazids* und *Azids* der *Propionsäure* u. *Isovaleriansäure* verlaufen glatt und mit guten Ausbeuten. Die primären *Hydrazide*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ und $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, sind sll. und werden am besten durch Dest. gereinigt. Das *Propionazid*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$, ist fl., das *Isopropylessigazetat*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$, ist unter 0° fest, während die entsprechenden Säurechloride beide fl. sind. Durch sd. A. liefern sie die *Urethane* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ u. $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, angenehm riechende Fll., durch sd. W. erhält man die *s-Dialkylharnstoffe*, $(C_2H_5 \cdot NH)_2CO$ und $[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH]_2CO$; gut krystallisierende Verbb.; die Urethane werden leicht, die Dialkylharnstoffe etwas schwerer durch Salzsäure gespalten unter B. von Äthylamin u. Isobutylamin. Die primären Hydrazide kondensieren sich mit Aldehyden u. Aceton; sie gehen durch Jod in *s-sekund. Dipropionylhydrazin*, $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH—)_2$ und *s-sekund. Divalerianylhydrazin*, $[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH—]_2$, über. Die Ausbeuten an diesen Prodd. sind aber gering. Besser erhält man die s-sekund. Hydrazine durch Einw. von Säureanhydriden auf Hydrazinhydrat oder primäres Säurehydrazid. Die s-sekund. Hydrazine entstehen auch als Nebenprodd. bei der Darst. der primären Verbb. durch weitere Einw. der Ester auf diese Verbindungen.

Experimentelles. *Propionsäurehydrazid*, $C_3H_8ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Darst. Aus sd. Hydrazinhydrat (10 g) bei allmählichem Zusatz von 17 g Propionsäureäthylester u. längerem Kochen. Ausbeute 45 g aus 65 g Ester (Nebenprodd. 4,5 g s-Dipropionylhydrazid). Zerfließliche, krystallinische M. F. 40°. Kp_{16}. 130°. In W., A., Chlf. sll., in trockenem Ä. wl. Reduziert k. ammoniakalische Silberlsg. und sd. FEHLING'sche Lsg. Chlorhydrat, $C_3H_8ON_2 \cdot HCl$. B. Durch HCl in alkoh.-äther. Lsg. Weißer Krystallbrei. F. 150°. In A. und W. sll., in Ä. unl. — *Benzalpropionylhydrazid*, $C_{10}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Hydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd und W. Anisotrope Tafeln mit schiefer Auslöschung, aus A. F. 150°. In A. ll., in W. unl. — *Oxybenzalpropionylhydrazid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C^1H \cdot C_6H_4 \cdot O^2H$. B. Aus Propionylhydrazid beim Schütteln mit Salicylaldehyd und W. Rechtwinkelig begrenzte anisotrope Prismen, die parallel der Längsrichtung auslöschen, aus A. F. 184°. In A. ll., in W. unl. — *Acetonpropionylhydrazid*, $C_6H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. B. Aus dem Hydrazid und Aceton auf dem Wasserbade. Anisotrope, parallel der Längsrichtung auslöschender Prismen aus Aceton. F. 101°. In Aceton und A. sll. — *s-Sekund. Dipropionylhydrazin*, $C_6H_{12}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH—)_2$. B. Aus Propionylhydrazid durch alkoh. Jodlsg. in geringer Ausbeute. Als Nebenprodukt bei der Darst. des Propionylhydrazids. Darst. Aus Hydrazinhydrat beim Kochen mit 3 Mol. Proprionsäureanhydrid (Ausbeute 50%) oder aus Propionylhydrazid (8,8 g) mit Propionsäureanhydrid (13 g) bei 120° im Rohr (Ausbeute 70% der Theorie). Langgestreckte, farblose, anisotrope Täfelchen aus Aceton. F. 136°. Kp_{25}. 215—217°. In W., A., Chlf., Aceton ll., in Ä. wl. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. erst in der Wärme, FEHLING'sche Lsg. nicht. Giebt ein Kupfersalz.

Propionylazid, $C_3H_5ON_3$. B. Aus salzsaurem Propionylhydrazid durch Natriumnitrit in wss.-äther. Fl. Farblose Fl. von stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Ist mit warmen Ätherdämpfen und im Exsikkator leicht flüchtig. — *Äthylurethan*, $C_6H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$. B. Aus der äther. Lsg. des Propionylazids beim Kochen mit A. Farblose, angenehm riechende Fl. Kp. 174—176°. — *s-Diäthylharnstoff*, $C_5H_{12}ON_2 = (C_2H_5 \cdot NH)_2CO$. B. Beim Kochen der äther. Lsg. des Propionylazids mit 50%ig. A. (W. bewirkt bisweilen Explosionen). Große, gestreifte, anisotrope Tafeln aus Lg. F. 108°. Kp_{30}. ca. 150°. In W., A., Ä., Chlf., Aceton ll. — *Äthylaminchlorhydrat*, $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$, gewonnen durch Zers. des Äthylurethans mit Salzsäure bei 135°, bildet zerfließliche Blätter. F. 95—96° (aus A. krystallisiert);

109° (aus A. durch Ä. gefällt). $(C_5H_8 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbe Krystallblätter. F. unter Zers. 210—215°.

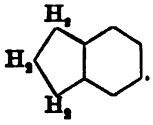
Isovaleriansăurehydraxid, $C_5H_{12}ON_2$ = $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Darst. Aus sd. Hydrazinhydrat (10 g) mit Valeriansäureäthylester (20 g). Reinigung durch Dest. im Vakuum, wobei s-sekundäres Hydrazin hinterbleibt. Feine, haarförmige, anisotrope Nadeln aus A. F. 68°. Kp_{12}. 133°. In W. und A. all., in Ä. wl. Reduziert k. ammoniakalische Silberlsg. u. sd. FEHLING'sche Lsg. Chlorhydrat, $C_5H_{12}ON_2 \cdot HCl$. B. durch HCl-Gas in äther.-alkoh. Lsg. Weifse Krystalle; F. 174° unter Zers. In W. und A. ll., in Ä. wl. — *Benzalisovalerianylhydrazin*, $C_{12}H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Schütteln der wss. Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd. Anisotrope Täfelchen aus A. F. 95°. In W. unl., in A. ll. — *o-Oxybenzalisovalerianylhydrazin*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus dem Hydrazin und Salicylaldehyd beim Schütteln in W. Anisotrope Nädelchen aus A. F. 112°. In W. unl., in A. ll. — *Acetonisovalerianylhydrazin*, $C_8H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. B. Aus dem Hydrazin durch Erhitzen mit Aceton. Undeutlich ausgebildete anisotrope Täfelchen aus A. F. 67°. In Aceton ll.

s-Sekund. Diisovalerianylhydrazin, $C_{10}H_{20}O_2N_2$ = $[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH—]_2$. B. Aus Valerianylhydrazid durch 4 Atome Jod in sd. A. Ausbeute 26% der Theorie. Ferner als Nebenprod. bei der Darst. des Monohydrazids. Lange, prismatische, anisotrope Tafeln aus A. F. 182°. In h. W., Aceton und A. l., in Ä. unl. Reduziert h. ammoniakalische Silberlsg.; FEHLING'sche Lsg. wird nicht reduziert, sondern ein Kupfersalz gebildet. — *Isovalerianylazid*, $C_5H_9ON_3$ = $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. B. Aus salzsaurem Valeranylhydrazid durch Natriumnitrit in wss.-äther. Fl. Stechend riechende Krystalle, die nur unter 0° beständig sind. In W. unl., in A. und Ä. ll. Zers. sich mit w. A. stürmisch. — *Isobutylurethan*, $C_7H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus Isovalerianylazid beim Kochen der ätherischen Lsg. mit trockenem A. Farblose, angenehm nach Äpfeln riechende Fl. Kp_{12}. 99°. — *s-Diisobutylharnstoff*, $C_9H_{20}ON_2$ = $[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH]_2CO$. B. Aus Isovalerianylazid beim Kochen der äther. Lsg. mit A. von 50%. Krystalle aus verd. A. F. 128°. In h. W., in A. und Ä. ll. — *Isobutylamin* entsteht als Chlorhydrat, $C_4H_{11}N \cdot HCl$, aus Isobutylurethan und kons. Salzsäure bei 150°. Das Salz bildet feine, weifse Schuppen; in Ä. unl. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne F. — $(C_4H_9NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Grofse, gelbe, rechtwinkelig begrenzte Tafeln aus W. Zers. ohne F. gegen 200°. In k. W. wl., in A. unl. (J. pr. Chem. [2] **64**. 401—18. 11/11. 1901. [Februar 1900.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) RASSOW.

Theodor Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* IX. **F. H. Dellschaft**, *Das Hydrazid und Azid der Palmitinsäure.* Die B. und das Verhalten des *Hydrazids* u. *Azids* der *Palmitinsäure* sind ganz analog denen der Derivate niederer Homologen. Die Palmitinsäurederivate haben die Eigenschaften hochmolekularer Fettsäuren; sie sind kleinkrystallinisch, fettig anzufühlen, von niedrigem F. und in W. unl. Das Hydrazid, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, wird am glattesten durch rote Stickgase in das Azid, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot N_3$, übergeführt. Dieses läfst sich leicht in das Amid umwandeln, giebt mit sd. Alkohol *Pentadekylurethan*, $C_{15}H_{31} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, mit sd. W. *Dipentadekylharnstoff*, $(C_{15}H_{31} \cdot NH)_2CO$, welche beide durch Salzsäure oder besser durch Dest. mit gelöschtem Kalk in Pentadekylamin übergehen. Der Harnstoff wurde auch beim Erhitzen von Palmitylazid mit Benzaldehyd erhalten (vgl. J. pr. Chem. [2] **52**. 270; C. **95**. II. 867). *Palmitylhydrazin* läfst sich benzoylieren und acetylieren, ferner durch Jod in s-sekundäres Dipalmitylhydrazid, $(C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot NH—)_2$, überführen.

Experimentelles. *Palmitinsäureäthylester*, $C_{18}H_{36}O_2$ = $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$.

B. Durch Einleiten von HCl in eine sd. Lsg. von Palmitinsäure in Alkohol. Krystalle aus Alkohol. F. 24°. — *Palmitinsäurehydrazid*, $C_{16}H_{34}ON_2 = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. B. Aus sd. Hydrazinhydrat (20 g) durch Eintragen von Palmitinsäureester; man läfst den entstehenden Alkohol verdampfen und krystallisiert das Prod. aus Alkohol bei Temperaturen über 20° um. Ausbeute 93% der Theorie. Kleine, flache, radialstrahlig verwachsene Nadeln aus A. F. 111°. In h. A. sll., in k. A. u. Ä. wl., in Chlf. u. Aceton sll., in W. unl. Die alkoh. Lsg. wird in der Wärme durch ammoniakal. Silberlsg. reduziert. Wird durch konz. SS. und Alkalien leicht gespalten. Chlorhydrat, $C_{16}H_{34}ON_2\cdot HCl$. B. In äth. Lsg. durch Chlorwasserstoff. Winzig kleine, sauer reagierende Nädelchen aus Alkohol. F. (138°) 143°. In W. swl. — *Benzalpalmitylhydrazid*, $C_{23}H_{38}ON_2 = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. B. Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in w. alkoh. Lsg.; Fällung durch W. Mikroskopisch kleine Nädelchen aus verd. Alkohol. F. 78°. In W. unl., in Ä., A. und Bzl. l. — *o-Oxybenzalpalmitylhydrazid*, $C_{23}H_{38}O_2N_2 = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. B. Aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd in w. A. Mikroskopisch kleine Krystalle aus Alkohol. F. 104°. In W. unl., in A., Ä., Bzl. ll. — *Acetessigesterpalmitylhydrazid*, $C_{22}H_{42}O_3N_2 = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Aus dem Hydrazid und Acetessigester in h. alkoh. Lsg. Winzige, zu fettigen Klümpchen vereinigte Nadeln aus Alkohol. Sintert bei 79°, F. 122°. In W. unl., in Ä. ll. — *Acetonpalmitylhydrazid*, $C_{19}H_{38}ON_2 = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. B. Aus dem Hydrazid durch Erwärmen mit Aceton. Farblose, mikrokrystallinische Nädelchen. F. 71°. In A. sll., in Ä. ll. Wird leicht durch W. zers. — *Acetylpalmitylhydrazin*, $C_{18}H_{36}N_2O_2 = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. B. Aus dem Palmitylhydrazid durch sd. Essigsäureanhydrid. Winzige, zu Kügelchen aggregierte Nädelchen aus Alkohol. F. 129°. In A. und Ä. ll. — *Benzoylpalmitylhydrazin*, $C_{23}H_{38}O_2N_2 = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. B. Aus dem Hydrazid durch Benzoylchlorid in der Wärme. Mikroskopisch kleine Nädelchen aus A. F. (100°) 108°. In A. und Ä. l. — *Hydrindylpalmitylhydrazid*, $C_{26}H_{42}ON_2 =$



$\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}$.

B. Aus Hydrindylaldehyd und Palmitylhydrazid in sd. Alkohol. Feine, weifse Nadeln aus Alkohol. F. 86°. In Ä. und h. A. ll.

s-Sekundäres Palmitylhydrazin, $C_{32}H_{64}O_2N_2 = (C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH—)_2$. B. Aus Palmitylhydrazid und Jod in viel sd. Alkohol. Ausbeute 80—85% der Theorie. Mikroskopisch kleine Nädelchen aus Alkohol. Fühlt sich fettig an. F. 147°. In W. und Ä. unl., in Lg. wl., in h. Chlf. und Bzl. ll. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. erst bei längerem Kochen. Giebt mit Natronlauge ein Salz. Wird durch sd. verd. Salzsäure nicht gespalten. — *Palmitylazid*, $C_{16}H_{31}ON_3 = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot N_3$. B. Aus salzsaurem Palmitylhydrazid in wss. Emulsion durch gasförmige salpetrige S. und Schütteln mit Äther. Fettige, eigentümlich riechende M. F. 49°. Zers. gegen 60°. Verpufft in der Bunsenflamme; nicht durch Stofs oder Reibung. In Ä. sll., in A. ll., in W. unl. Bei der Darst. des Azids aus dem freien Palmitylhydrazid erhält man ein Nebenprod., Nädelchen F. 126°, bei Verwendung des Chlorhydrats bisweilen ein zweites, glitzernde Rhomben F. 104°.

Pentadekylälthylurethan, $C_{18}H_{37}O_2N = C_{15}H_{31}\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. B. Aus Palmitylazid und sd. A. Glänzende Blättchen aus verd. Alkohol. F. 51°. — *s-Dipentadekylharnstoff*, $C_{31}H_{64}ON_2 = (C_{15}H_{31}\cdot NH)_2CO$. B. Aus Palmitylazid in Äther durch Eintropfen in sd. W.; auch durch Einw. von Benzaldehyd auf das Azid. Krystallpulver aus A. F. 110°. — *Palmitylanilid*, $C_{22}H_{37}ON = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus Palmitylazid u. Anilin in k. Äther. Weifse Nädelchen aus verd. Alkohol. F. 87,5°. In A. und Ä. ll., in W. unl. — *Palmitylamid*, $C_{16}H_{33}ON = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH_2$. B.

Aus Palmitylasid u. konz. Ammoniak in Äther. Blätterige Kryställchen aus Alkohol. F. 104—105°. — *n-Pentadekylamin*, $C_{15}H_{33}N = C_{15}H_{31} \cdot NH_2$. B. Aus Pentadekyläthylurethan durch konz. Salzsäure bei 100° im Rohr. Darst. Aus dem Urethan oder Dipentadekylharnstoff durch Dest. mit gelöschtem Kalk. Farblose Kryställchen von eigentümlichem Geruch. F. 34°. Kp. 299—301°. In A., Ä., Lg. ll. Zieht an der Luft begierig W. und CO_2 an. $C_{15}H_{33}N \cdot HCl$. B. Durch Salzsäure aus der alkoh. Lsg. der Base; Fällung mit Äther. Fettige, blätterige Krystallmasse. In Ä. unl. — $(C_{15}H_{33}N) \cdot H_2PtCl_6$. B. in verd. Alkohol. Gelbe, glänzende, feine Nädelchen. Zers. bei 200°. In A. l., in W. unl. Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet eine käsige M. (mkr. Blätter); in A. unl. Das Kadmiumchloriddoppelsalz krystalliisiert in winzigen Prismen. — Aus Preßtalg (Klärpunkt 57°) erhält man durch sd. Hydrazinhydrat ein unreines Palmitylhydrazid vom F. 104—105°. (J. pr. Chem. [2] **64**. 419 bis 438. 11/11. 1901. [August 1899.] Heidelberg. Univ.-Lab.) RASSOW.

K. J. P. Orton, *Die Benzoylierung von Fettsäuren in Gegenwart von Ammoniak; Bildung von Amiden.* Bei Einw. von Benzoylchlorid auf einbasische Fettsäuren in Ggw. von NH_3 und NaOH entstehen zugleich mit Benzamid die Amide der Säuren. Ersetzt man NH_3 durch Methylamin, so erhält man Methylamide. Wird die fette S. mit Benzoylchlorid vor der Behandlung mit NH_3 oder Methylamin und NaOH 2—3 Stunden auf 100—120° erhitzt, so wächst die Ausbeute an Amid beträchtlich, zuweilen bis zu 75% der angewandten S. Besitzt die S. Hydroxyl- oder Amidogruppen, so werden sie gleichzeitig benzoyliert und in Amide verwandelt.

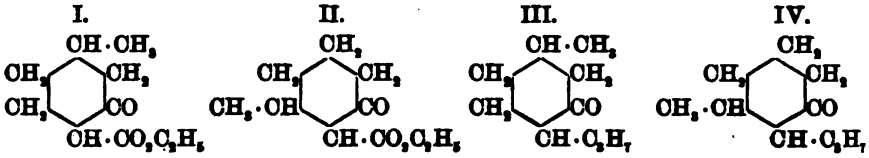
Nach dieser Methode wurden außer Phenylacetamid, p-Nitrophenylacetamid und Stearinsäureamid folgende neuen Amide erhalten: *p-Nitrophenylacetmethylamid*, $C_6H_4NO_2 \cdot CH_2 \cdot CONHCH_3$, lange, farblose, seidige Nadeln aus W. F. 159°. — *p-Benzaminophenylacetamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, aus p-Aminophenylessigsäure, kleine Platten aus Alkohol, F. 248°. — *p-Benzaminophenylessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$, erhalten nach der Methode von SCHOTTEN-BAUMANN, Nadeln, F. 205—206°. — *p-Benzoxyphenylacetamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, aus p-Hydroxyphenylessigsäure, unl. mikroskopische Krystalle, F. 167 bis 169°. — *Benzoylmandelsäureamid*, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CONH_2$, aus Mandelsäure, büschelförmig angeordnete Nadeln aus W., F. 162°. — *Benzoylmandelsäuremethylamid*, Nadeln, F. 139°. — *Zimmtsäuremethylamid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CONHCH_3$, Platten aus W., F. 111°. — *Dibromzimmtsäuremethylamid*, glänzende Prismen, welche sich über 200° färben u. bei 214° unter Zers. schmelzen. — *Dibenzoyltyrosinamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CONH_2$, aus Tyrosin, Aggregate glänzender Nadeln, F. 246°.

Wahrscheinlich bildet sich bei der Rk. zunächst ein vereinigtes Anhydrid der fetten S. und der Benzoësäure oder vielleicht auch ein einfaches Anhydrid der fetten Säure. Das Anhydrid liefert dann mit Ammoniak das Amid der S. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 200. 16/11. [7/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

A. Schweinberger, *Reaktionsgeschwindigkeit in organischen Lösungsmitteln. Zersetzung der Chlor- und Bromessigsäure mit verschiedenen Basen in verschiedenen alkoholischen Lösungen.* Ein Studium des Verhaltens von Bromessigsäure gegen NaOH, KOH, $NaOCH_3$, $NaOC_2H_5$, $NaOC_3H_7$ und NH_3 in wss., äthyl-, methyl- und propylalkoh. Lagg. bei 60° bestätigte die schon von anderen Forschern, so von GENNARI (Z. physik. Ch. **19**. 436; C. **96**. I. 986), beobachtete Anomalie des Methylalkohols. Derselbe wirkte im Vergleich zum Äthylalkohol in einigen Fällen, z. B. beim $NaOCH_3$ und $NaOC_2H_5$ beschleunigend, in anderen Fällen, wie bei der Verseifung der Bromessigsäure mit NaOH, KOH, $NaOC_3H_7$ und NH_3, verzögernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit ein. Im Gegensatz zum Dissociationsgrade reagiert

auch im Äthylalkohol das Natriummethylat schwächer als das Natriumäthylat. Zur Erklärung dieser Unregelmäßigkeiten hat man wohl eine Art chemischer Einwirkung zwischen dem Lösungsmittel u. dem Gelösten anzunehmen, wodurch das nach ihren physikalischen Konstanten zu erwartende Verhalten der Lösungsmittel beeinflußt werden kann. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 321—33. [Juni] 1901. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Alfred Einhorn u. Ludwig Klages, *Über Abkömmlinge der β-Methylpimelinsäure.* Behufs Gewinnung von synthetischem Menthon haben die Vff. β-Methylpimelinsäurediäthylester mit Na kondensiert. Hierbei findet unter Austritt von A. Ringschluß statt, es entsteht Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureäthylester, welcher sich durch Alkylierung mit Isopropyljodid in Isopropylmethyl-β-ketohexamethylencarbonsäureester überführen läßt. Letzterer geht bei der Ketonspaltung in Isopropylmethylketohexamethylen über. Da die Alkoholabspaltung aus dem β-Methylpimelinsäureester, $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, in zweierlei Weise erfolgen kann, so liegt die Möglichkeit zur B. zweier isomerer Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureester (I. u. II.) vor, aus denen also auch zwei isomere Isopropylmethylketohexamethylene (III. u. IV.) entstehen können. III. ist die Formel des Menthons, IV. die des o-Menthons. Versa. zur Spaltung des Methyl- u. Isopropyl-



methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureesters haben die Vff. nicht angestellt, doch haben sie in der That bei der Oximierung ihres Isopropylmethylketohexamethylens neben einem flüssigen Anteil ein in Nadeln krystallisierendes Oxim erhalten, das wahrscheinlich als das Oxim eines inaktiven Menthons der Parareihe anzusprechen ist.

Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureäthylester, $C_{10}H_{18}O_3$, aus β-Methylpimelinsäureester und Na, sd. in der Hauptmenge unter 29 mm Druck bei 145—150°, ein Teil folgt bei 170—180° nach. Die Hauptfraktion bildet ein farbloses, nach Acetessigester riechendes Öl. Na- und Ba-Salz: dicke, weiße Ndd.; Cu-Salz: grünes Pulver. — *Isopropylmethyl-β-ketohexamethylencarbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{22}O_3$, aus Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureester, Isopropyljodid und Na-Äthylat, ist ein farbloses Öl, Kp_{10}. 165—168°. — Mit alkoh. KOH verseift, liefert es *Isopropylmethylketohexamethylen*, wasserhelles, pfefferminzartig riechendes Öl, Kp. 204—206°, optisch inaktiv, D^{18}. 0,8969. Das von URBAN u. KREMERS (Amer. Chem. J. **16**. 395; C. **94**. II. 239) bei der Reduktion von Nitrosomenthen erhaltene inaktive Menthon sd. gleichfalls bei 204—206° u. hat D^{18}. 0,9071. — Aus dem Oxim des Isopropylmethylketohexamethylens läßt sich durch Aufstreichen des Rohprod. auf Thon ein krystallisiertes Prod. isolieren, weiße Nadeln (aus A. und W.), F. 78—80°, inaktiv, l. in verd. SS. und in Alkalilauge. Da das Menthonoxim von URBAN u. KREMERS bei 82° schm., so stellt vorliegende Verb. wahrscheinlich das Oxim des synthetischen Menthons dar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3793—98. 23/11. [11/11*.] 1901. München. Chem Lab. d. kgl. Akad. d. Wissenschaften.) HENLE.

J. H. Long, *Optische Drehung gewisser Tartrate in Glycerin.* Die Drehung einer Anzahl Tartrate in Glycerin und W. ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

	$[\alpha]_D^{20}$ in W.		$[\alpha]_D^{20}$ in Glycerin	
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	22,1°	c = 5—30	28,85°	c = 5
			28,35°	c = 10
			27,87°	c = 15
			27,40°	c = 20
			26,96°	c = 25
$KSbOC_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2 H_2O$	140,69°	c = 2	139,25°	c = 2
	141,27°	c = 5	141,17°	c = 3
	141,40°	c = 6	143,75°	c = 4
$KBOC_4H_4O_6$	58,10°	c = 5	30,9°	c = 5
$(NH_4)_2C_4H_4O_6$	34,50°	c = 5	43,5°	c = 4
$(NH_4)HC_4H_4O_6$	26,0°	c = 1,5	27,7°	c = 0,75
$(NH_4)SbOC_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2 H_2O$	150,0°	c = 5	146,1°	c = 3
$(NH_4)SbOC_4H_4O_6 \cdot 2{}^1/_2 H_2O$ . . .	115,7°	c = 5	109,37°	c = 4

Die Resultate zeigen, daſs die einfachen Metalltartrate in Glycerin eine gröſsere spezifische Drehung zeigen, als in W. Das Verhalten der Antimonyltartrate, welche in beiden Solvenzien nahezu dieselbe Drehung besitzen, läſst das Vorhandensein einer besonderen aktiven S. in diesen Salzen vermuten.

Die Drehung des Kaliumboryltartrats ist in Glycerin viel niedriger, als in W., und die erhaltenen Werte machen es wahrscheinlich, daſs das Borsäureradikal der Verb. durch das Glycerin entzogen ist, und sich daher in der Lsg. ein einfaches Tartrat befindet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 813—17. 25/11. [15/8.] 1901. Chicago. Northwestern University.) FAHRENHORST.

W. Ipatjew und **Swideraki**, *Über die Einwirkung von Natriummalonester auf Tribromide.* Die Einw. von Natriummalonester auf Tribromide u. Tetrabromide ist noch nicht studiert, und es ist schwierig, im voraus zu bestimmen, welche Prodd. resultieren werden. Vff. haben sich bislang mit der Einw. von Natriummalonester auf Tribrompentan aus Dimethyläthylcarbinol beschäftigt (vgl. IPATJEW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 357; C. **96**. I. 1222). Das Tribrompentan besteht wahrscheinlich aus zwei Isomeren: $(CH_3)_2 : CBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ und $(CH_2Br)(CH_3) : CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$; diese Voraussetzung wird durch die Reaktionsprodd., welche man mit Natriummalonester erhält, bestätigt.

Zum Natriumäthylat (3 Atome Na) wird vorsichtig ein Gemisch von Malonester (3 Mol.) u. Tribrompentan (1 Mol.) gegeben u. alsdann 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach der Entfernung des A. giebt man zum Reaktionsgemisch W. und extrahiert mit Ä. Das gewonnene Prod. destilliert man alsdann im Wasserdampfstrom. Das überdestillierte Öl wird im Vakuum fraktioniert u. ergiebt Malonester und den Äthylester einer *ungesättigten Säure*, $C_9H_{12}O_4$, vom Kp_9. 115—124°. Das bei der Dest. mit Wasserdampf zurückbleibende Öl scheidet Krystalle vom F. 76° aus, die sich als *Acetylentetracarbonsäureester* erweisen. Das von demselben getrennte Öl, im Vakuum fraktioniert, ergiebt den Ester einer ungesättigten, bromsubstituierten *Säure*, $C_{12}H_{19}O_4Br$, vom Kp_{10}. 155—157°; D^0_0. 1,2651. Nach der Verseifung mit alkoh. Kali erhält man aus dem Ester zwei isomere Säuren. Die eine, in gröſserer Menge resultierende, löst sich in h. Bzl. und hat den F. 115—117°. Die andere ist in h. Bzl. unl., wird in geringerer Menge erhalten und hat den F. 157—158°. Der ersteren *Säure*, $C_9H_{11}O_4Br$, wird von den Vff. auf Grund von Überlegungen und Analogieschlüssen die Strukturformel:

$$(HOOC)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \!=\! CBr—CH_3$$

beigelegt, der zweiten *Säure*, $C_9H_{11}O_4Br$ (F. 157—158°), die Formel:

$$(CH_3)_2C \!=\! CBr \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2.$$

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 532—40. 15/11. [21/9.] 1901. St. Petersburg. Lab. d. Michail. Artillerieakademie.) LUTZ.

W. H. Perkin, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethylacetessigsäuremethylester.* Vorläufige Mitteilung. Erhitzt man Dimethylacetessigsäuremethylester mit HNO_3 (D. 1,4—1,5) und gießt die M. nach Beendigung der heftigen Rk. in W., so erhält man ein gelbes Öl, welches beim Stehen Krystalle ausscheidet. Diese lassen sich durch Umkrystallisation aus A. reinigen, schm. bei 65° u. besitzen die Zus. $C_{14}H_{18}O_6N_2$. Die neue *Verb.* wird durch Alkali zersetzt unter Bildung von Dimethylmalonsäure, Isobuttersäure, HCN, CO_2 und NH_3; bei Einwirkung von NH_3 entsteht Dimethylmalonsäureamid. Die Substanz scheint daher die Formel $\begin{matrix}O\cdot N:C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2CH_3\\ |\\ O\cdot N:C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2CH_3\end{matrix}$ zu besitzen. Mit Semicarbazid entsteht eine krystallinische *Verbindung* $C_{16}H_{24}O_6N_6$.

Wird die Substanz vom F. 65° mit Zinn und Salzsäure reduziert, so entstehen zwei farblose isomere *Verbindungen* $C_{14}H_{20}O_6N_2$ vom F. ca. 154° u. 173°. Die vom F. 154° liefert mit Semicarbazid ein krystallinisches Kondensationsprod., die vom F. 173° dagegen nicht. Neben diesen beiden Körpern entsteht bei der Reduktion noch eine in primeigelben Nadeln krystallisierende *Verbindung* $C_{12}H_{16}O_5N_2$ vom F. 177°. Sie ist weniger l. in A. als die beiden farblosen Verbb., vereinigt sich mit Semicarbazid und Phenylhydrazin und löst sich in Kalilauge mit orangeroter Farbe. Aus dieser Lsg. fällen Mineralsäuren eine farblose krystallinische *Säure* $C_{12}H_{14}O_5N_2$ vom F. 214°. Die Säure bildet ein gut charakterisiertes Ba-Salz $Ba(C_{12}H_{13}O_5N_2)_2$. Durch Einw. von Methylalkohol und HCl geht sie wieder in die primeigelbe Verb. vom F. 177° über, welche daher ihren Methylester darstellt. Die Konstitution der drei Reduktionsprodd. wird später ausführlich betrachtet werden.

Analoge Substanzen, wie die bei Einw. von HNO_3 auf Dimethylacetessigsäuremethylester erhaltene, sind schon in der aromatischen Reihe dargestellt worden. So erhielt HOLLEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3360) aus HNO_3 und Acetophenon Diphenyldinitrosacyl, $\begin{matrix}O\cdot N:C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ |\\ O\cdot N:C\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$, und BAUM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3211; C. **96**. I. 436) aus Acetylmesitylen und HNO_3 ein Kondensationsprodukt ähnlicher Konstitution. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 204—5. 16/11. [7/11.*] 1901.) FAHRENH.

Bongert, *Einwirkung einiger Säurechloride auf Natracetessigsäuremethyl- und -äthylester.* Bei der Fortsetzung der früheren Arbeit (BOUVEAULT u. BONGERT, C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 701; C. **1901**. I. 882) erhielt Vf. folgende Verbb.: *C-Propionylacetessigsäureäthylester*, farblose, schwach riechende Fl., Kp_{20}. 112—113°, D_4^0. 1,091, reagiert sauer gegen Lackmus, wird von $FeCl_3$ rot gefärbt. Cu-Salz, blaue Nadeln, F. 78°. — *O-Propionylacetessigsäureäthylester*, farblose Fl., Kp_{20}. 121°, D_4^0. 1,061, wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt. — *C-Butyrylacetessigsäureäthylester*, farblose Fl., Kp_{15}. 112°, D_4^0. 1,062. Cu-Salz, blaue Nadeln, F. 89°. Der Ester wird bei Einw. von NH_3 in Acetamid und *Butyrylessigsäureäthylester*, farblose Fl., Kp_{20}. 101°, D_4^0. 1,007, gespalten. — *O-Butyrylacetessigsäureäthylester*, farblose Fl., Kp_{15}. 112—113°, D_4^0. 1,033. — *C-Valerylacetessigsäuremethylester*, farblose Fl., Kp_{11}. 107 bis 108°, D_4^0. 1,069. Cu-Salz, blaue Nadeln, F. 137°. Beim Erhitzen mit W. auf 140—150° wird der Ester in CO_2, CH_3OH und *Isovalerylketon*, farblose, angenehm fruchtartig riechende Fl., Kp_{15}. 76°, D_4^0. 0,936, gespalten. Da Cu-Salz dieses Ketons hat F. 142°. Durch NH_3 wird der Ketonester in Acetamid und *Isovalerylessigsäuremethylester* gespalten, farblose, schwach riechende Fl., Kp_{15}. 95°, D_4^0. 1,006. Cu-Salz, grüne Krystalle, F. 136°. — *O-Isovalerylacetessigsäuremethylester*, farblose, unangenehm riechende Fl., Kp_{11}. 113—114°, D_4^0. 1,039.

O-Caproylacetessigsäuremethylester, farblose Fl., Kp_{21}. 144°, D_4°. 1,056. Cu-Salz, blaue Nadeln, F. 92°. Beim Erhitzen mit W. auf 140—150° giebt der Ester CO_2, CH_3OH und *Caproylaceton*, farblose, fruchtartig riechende Fl., F. —18°, Kp_{20}. 98 bis 100°, D_4°. 0 936, identisch mit dem von Moureu u. Delange (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 306; C. **1901**. I. 892) dargestellten *Acetylcaproylmethan*. Cu-Salz, bläuliche Krystalle; F. 134°. Der beim Spalten von C-Caproylacetessigsäuremethylester entstehende *Caproylessigsäuremethylester* ist eine farblose Fl., Kp_{19}. 118°, D_4°. 0,991. Das mit Hydrazin aus letzterem Ester entstehende Amylpyrazolon hat F. 195°. — *O-Caproylacetessigsäuremethylester*, farblose Fl., Kp_{19}. 142°, D_4°. 1,026. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 820—21. [18/11.* 1901].) Heser.

Wilhelm Wislicenus und **Heinrich Körber**, *Über die intramolekulare Verschiebung von Acylgruppen. Die Umlagerung des O-Acetylacetessigesters in Diacetessigester:*

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C(=O)\cdot O\cdot COCH_3 \\ C_2H_2O_2C\cdot CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ C_2H_2O_2C\cdot CH\cdot COCH_3 \end{array}$$

(Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 218; C **1901** I. 562) ergiebt immer nur sehr geringe Ausbeuten. Erhitzt man die *O*-Acetylverb 3 Stdn. im Rohr auf 240° u. behandelt die Fraktion vom Kp_{19}. 90—100° des Prod. mit kalter Natronlauge, so geht Diacetessigester in Lsg., den man am besten in Form seines Cu-Salzes isoliert. — Erhöht man die Temperatur auf 260°, so erhält man, neben anderen Zersetzungsprodd., an Stelle des Diacetessigesters *Acetylaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, doch beträgt auch hier die Ausbeute nur etwa 2%. (Ber. Dtsch. chem. Ges **34**. 3768 23/11. [8/11.] 1901. Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) Stelzner.

Emil Fischer und **Rudolph Hagenbach**, *Spaltung racemischer Aminosäuren in die optisch aktiven Komponenten*. (V. Mitteil.; Fortsetz. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2383; C. **1900** II 844.) Die Zerlegung der *racem. α-Aminonormalcapronsäure*, $C_4H_9\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$, gelang durch Krystallisieren des *Cinchoninsalzes der Benzoylverb.* aus W. Diejenige Benzoylverb., deren Cinchoninsalz in W. wl. ist, dreht in alkal. Lsg. das polarisierte Licht stark nach links und entspricht der aktiven *α*-Amino-n-capronsäure von Schulze und Likiernik (Ztschr. physiol. Ch. **17**. 523), welche durch partielle Vergärung der Racemverb. gewonnen wurde. Mit der Spaltung der aktiven Benzoylverbb. trat gleichzeitig eine partielle Racemisierung des Prod. ein, so daß es — ähnlich wie beim Leucin — nicht gelang, auf diesem Wege die aktiven SS völlig rein zu erhalten. — Löst man 5 Tle. racem. Benzoylverb. (l. c.) mit 6,25 Tln. Cinchonin in 750 Tln. sd. W., so scheidet sich aus der erkalteten Fl. innerhalb 1520 Stdn. das Cinchoninsalz des *l*-Benzoylderivats ab, dessen Menge nach dem Umkrystallisieren aus der 70-fachen Menge W 54% der Theorie betrug. 10 g des Salzes wurden mit 250 ccm W. und 40 ccm Normalkali ½ Stunde erwärmt; nach dem Erkalten wurde vom Cinchonin abfiltriert und die Lsg. mit 50 ccm Normalsalzsäure versetzt. Aus h. W. krystallisiert die *l-α-Benzoylamino-n-capronsäure*, $C_{12}H_{17}O_3N$, in Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$, die leicht wasserfrei werden und dann bei 53° schm.; zerfließlich in A.; sll. in Ä.; swl. in Lg.; l. in ca. 80 Tln. sd. W.; $[\alpha]_D^{20} = -21{,}9°$. — Bei 6-stündigem Kochen mit der 150-fachen Menge 10%iger Salzsäure wurde das Benzoylderivat zur *l-α-Amino-n-capronsäure*, $C_6H_{13}O_2N$, verseift; glänzende, dem Leucin ähnliche Blättchen aus W.; F. im geschlossenen Kapillarröhrchen bei raschem Erhitzen gegen 296°; beim Erhitzen im offenen Rohr erfolgt bei 260—270° Zers. ohne deutliche Schmelzung; $[\alpha]_D^{20} = -22{,}4°$ (nach Schulze und Likiernik: — 26,5°). — Die Mutterlaugen vom Cinchoninsalz der *l*-Benzoylverb. wurden alkalisch gemacht, vom ausfallenden Alkaloid abfiltriert und mit Salzsäure neutralisiert. Innerhalb 1—2 Tagen krystallisierte dann bei 0° die racem. *α*-Benzoylamino-n-capron-

säure so vollständig aus, daſs fast gar keine *l*-Benzoylverb. mehr in Lsg. blieb. Als das Filtrat im Vakuum stark eingeengt wurde, schied sich die *d-α-Benzoylamino-n-capronsäure*, $C_{12}H_{17}O_3N$, ab. Wasserhaltige Nadeln aus W., die bei 53° (korr.) schm. und sich bei 100° in eine wasserfreie, amorphe M. umwandeln; $[\alpha]_D^{20} = +21{,}4°$. — Die durch Verseifung gewonnene *d-α-Amino-n-capronsäure*, $C_6H_{13}O_2N$, zeigte mit der *l*-Verb. die gröſste Ähnlichkeit; $[\alpha]_D^{20}$ war $= +21{,}3°$, so daſs die S. etwa 20% Racemkörper enthielt. — Ein Versuch, den *racem. α-Amino-n-capronsäureäthylester* (E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 450; C. **1901**. I. 171) *durch d-Weinsäure* in die optischen Komponenten *zu zerlegen*, hatte nur partiellen Erfolg; die Anwendung der prinzipiell brauchbaren Methode wurde hier durch die leichte Verseifbarkeit des Esters, welche öfteres Umkrystallisieren des Tartrats ausschloſs, erschwert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3764—67. 23/11. [29/10.] 1901. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Inversion des Rohrzuckers*. Die Einwände des Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3560; C. **1901**. I. 310) gegen einige Theorien der Zuckerinversion hat EULER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1568; C. **1901**. II. 195) beantwortet. Der Vf. entnimmt dieser Antwort das Zugeständnis, daſs die von ARRHENIUS aufgestellte Annahme einer besonderen aktiven Modifikation des Rohrzuckers, die als Zwischenprod. der Hydrolyse auftrete, fallen gelassen sei. Auch die Hypothese von ROTHMUND, daſs vor der Inversion eine unter Volumzunahme erfolgende Umlagerung erfolge, scheine aufgegeben zu sein. Der Einfluſs der Wasserstoffionen auf die Inversion ist eine Thatsache, für die auch die Annahmen von EULER keine Erklärung geben. Es ist nicht verständlich, wodurch der Zerfall der Zuckermoleküle in die von EULER angenommenen nicht näher präzisierten ionisierten Teilmoleküle veranlaſst wird. Die Versuche von MADSEN und KULLGREN (Z. physik. Ch. **36**. 290; **37**. 613; C. **1901**. I. 722; II. 263) geben einen sicheren Beweis nur für die Existenz des Natriumsaccharats. Dagegen ist es nicht ausgeschlossen, daſs bei der Einw. der Alkalien auf Glucose und Fruktose auch andere Zersa. als die B. der Salze eine Rolle spielen. Unsicher ist auch der Schluſs von COHEN (Z. physik. Ch. **37**. 69; **1901**. I. 1261), daſs der Invertzucker eine stärkere S. sei als Rohrzucker, und Fruktose stärker als Glucose. Mannit bildet eine Alkaliverb., so daſs seine von der der Zuckerarten abweichende Wirkung auf die Verseifung durch Alkalien nicht dadurch erklärt werden kann, daſs bei ihm die Salzbildung ausgeschlossen sei. Eine Dissociation des Rohrzuckers kann weder durch die Leitfähigkeits-, noch durch die Gefrierpunktsmessungen nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3747—50. 23/11. 1901.) BODLÄNDER.

Adolf Jolles, *Über Darstellung von Harnstoff durch Oxydation von Eiweiſs*. Vf. bestreitet die Richtigkeit der Einwände, welche SCHULZ (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 363; C. **1901**. II. 856) gegen das vom Vf. ausgearbeitete Oxydationsverfahren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1246; C. **1900**. I. 1246) und die damit bei Eiweiſsstoffen erhaltenen Resultate (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 361; C. **1901**. II. 134) erhoben hat. Bei der Wiederholung der Versa. des Vf.'s müsse auf die langsame Ausführung der Oxydation (kubikzentimeterweiser Zusatz der Permanganatlsg., was bei 0,5 g Eiweiſs zwei Tage erfordert) besonderes Gewicht gelegt werden. Ferner müsse die Beseitigung der Salze durch A. eine vollständige sein. Eine Zers. des gebildeten Harnstoffs trete unter den vom Vf. eingehaltenen Bedingungen nicht ein. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 28—31. 16/11. [21/9.] 1901. Wien. Chem.-mikrosk. Lab. von Dr. MAX und Dr. ADOLF JOLLES.) BURIAN.

G. W. F. Holroyd, *Die elektrolytische Reduktion von Nitroharnstoff*. Die Reduktion von Nitroharnstoff zu Semicarbazid gelingt durch Elektrolyse weit leichter,

als durch die ursprüngliche Methode von THIELE und HEUSER (LIEBIG's Ann. 288. 311; C. 96. I. 303). Als Elektrolyt dient eine wss. Lsg. von NH_4Cl ohne Anwendung einer porösen Zelle. Die Reduktion wird bei 20° ausgeführt unter Benutzung von Eisen- oder Zinkpolen. Im letzteren Fall muſs man Wechselstrom gebrauchen, um die B. einer Zinkbrücke von Pol zu Pol zu verhindern. Jedes Gramm Nitroharnstoff erfordert zur Reduktion vier Ampèrestunden. Das gebildete Semicarbazid wird als Benzalsemicarbazon gefällt; die Ausbeute an letzterer Verb. beträgt 60% der Theorie. (Proceedings Chem. Soc. 17. 197. 16/11. [7/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

Adolf Jolles, *Über die Bildung von Harnstoff bei der Oxydation physiologischer stickstoffhaltiger Substanzen mit Permanganat in saurer Lösung.* Wie bekannt, hat FALTA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2674; C. 1901. II. 911) die Angaben d. Vf's. über die quantitative B. von Harnstoff aus Hippursäure, Asparagin und Harnsäure bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lsg. in Zweifel gezogen und behauptet, daſs das von JOLLES für reinen oxalsauren Harnstoff gehaltene Prod. mit Mangansalzen etc. stark verunreinigt sei. — Der Verf. entgegnet, daſs FALTA die von ihm vorgeschriebenen Bedingungen nicht genau innegehalten und besonders die Permanganatmenge zu groſs bemessen hat; ferner habe er (JOLLES) das Harnstoffoxalat vor der Analyse durch wiederholte Behandlung mit absol. A. stets völlig aschefrei gemacht. — Schlieſslich giebt Vf. eine Vorschrift zur Oxydation der *Harnsäure* mit $KMnO_4$ an, nach welcher keine Spur Ammoniak, der Harnstoff dagegen in quantitativer Menge entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3786—87. 23/11. [28/10.] 1901. Chem.-mikr. Lab. von Dr. M. und Dr. AD. JOLLES. Wien.) STELZNER.

L. Francesconi u. **A. Parrozzani**, *Ein Fall von Isomerie beim Hydroxylharnstoff.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Kaliumcyanat erhielten Vff. neben dem bereits von DRESLER und STEIN (LIEBIG's Ann. 150. 242) beschriebenen Hydroxylharnstoff noch ein Isomeres, dessen B. sie in der Weise erklären, daſs Cyansäure mit Hydroxylamin in ihren beiden tautomeren Formen zu reagieren vermag, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} O:C:NH \\ ON\cdot C:N \end{matrix} + H_2NOH = (I.)\ \begin{matrix} HO\cdot C\cdot NH_2 \\ HO\cdot N \end{matrix}\ (II.)\ \begin{matrix} HO\cdot C\cdot NH_2 \\ N\cdot OH \end{matrix}.$$

Die Syn-Verb. (I.) stellt den *Hydroxylharnstoff* dar und giebt durch Wanderung des H vom O zum N die gewöhnlich für diesen angenommene, tautomere Formel $NH_2\cdot C:O(NHOH)$, während der Formel II. der *Isohydroxylharnstoff* entspräche. Im Einklang mit dieser Konstitutionsauffassung lieſsen sich bei Kondensationen von Cyansäure, bezw. Isocyansäureester O : C : NR mit Phenylhydroxylamin NHROH keine Stereoisomeren erhalten [vgl. auch KJELLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2377)], während bei der Einw. von Isocyansäureestern auf Hydroxylamin anscheinend auch Derivate des Isohydroxylharnstoffs entstehen, deren Isolierung allerdings bisher nicht gelang.

Experimenteller Teil. Hydroxyl- und Isohydroxylharnstoff. 2 g Kaliumcyanat, das nach H. ERDMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 2438), aber in noch besserer Ausbeute erhalten wurde, läſst man etwa 3 Stdn. auf 1,7 g Hydroxylaminchlorhydrat unter Kühlung mit Eiswasser einwirken, digeriert wiederholt mit reinem Essigester, destilliert die filtrierte Lsg. im Vakuum bei etwa 30°, behandelt die vereinigten Essigesterextrakte mit sd. wasserfreiem Ä. u. erhält beim Verdampfen den *Isohydroxylharnstoff* (7 g), während aus den in Ä., bezw. Essigester unl. Anteilen der *Hydroxylharnstoff*, F. 139—140°, mit den von STEIN und DRESLER angegebenen Eigenschaften isoliert wurde. Der das gleiche Molekulargewicht zeigende Isohydroxylharnstoff, $CO_2N_2H_4$, irisierende Blättchen, ll. in k. W., F. 70—72° unter

Zers., giebt, im Gegensatz zur Blaufärbung des Hydroxylharnstoffs, mit $FeCl_3$ eine flüchtige Rosafärbung, verwandelt sich beim Erhitzen in alkoh. Lsg. in sein Isomeres und zers. sich zum Teil beim Erhitzen in wss. Lsg.; reduziert auch in der Kälte FEHLING'sche Lsg. Sein Chlorhydrat, $CO_2N_2H_4 \cdot HCl$, aus einer Lsg. von 0,31 g Isohydroxylharnstoff in k. W. mittels überschüssiger HCl gewinnbar, hält sich im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur, liefert aber beim Erhitzen auf 100° einen chlorhaltigen, FEHLING'sche Lsg. reduzierenden, Rückstand. — *Diacetylisohydroxylharnstoff*, $C_5H_8O_4N_2$. B. Bei etwa 7-stündigem Erhitzen von 0,4 g Isohydroxylharnstoff mit 70—80 ccm Acetylchlorid. Weiße M., F. 105—106°, l. in Ä., leichter l. in A. Liefert beim Eindampfen im Vakuum einen viskosen Rückstand, der $FeCl_3$ stark rot färbt. — *Kaliumoxyfulminat*, CO_2NK. B. Zu einer k. Lsg. von Isohydroxylharnstoff (0,5 g) in absolutem A. (30 ccm) fügt man eine äquivalente Menge alkoh. Kalis. Krystalle, deren elektrische Leitfähigkeit bestimmt wurde, und die mit $FeCl_3$ eine zunächst blutrote, dann gelbe Färbung geben, in der Wärme FEHLING'sche Lsg. reduzieren u. mit $AgNO_3$ und $HgCl_2$ unbeständige Salze geben. — *Methylhydroxylharnstoff*, $CO(NHOH)(NHCH_3)$. B. Aus Isocyanester und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur. Rhomboidale Tafeln, F. 127° unter Zers., sll. in W., l. in A., wl. in Ä.; reduziert FEHLING'sche Lsg. und giebt mit $FeCl_3$ die Blauviolettfärbung. — *Äthylhydroxylharnstoff*, $CO(NHOH)(NHC_2H_5)$, F. 129° unter Zers., sll. in W., l. in A. In seinen Mutterlaugen hinterbleibt eine viskose Substanz, die $FeCl_3$ rosa färbt.

Bearbeitet von **O. Angelucci**. *Phenylhydroxylharnstoff*, $CO(NC_6H_5OH) \cdot (NH_2)$. Bildung Zu einem äquimolekularen Gemisch von Phenylhydroxylamin und Kaliumcyanat fügt man in sehr verd. Lsg. 1 Mol. HCl. Durch Extraktion der abfiltrierten Lsg. mit Ä. erhält man auf Zusatz von Lg. Krystalle, F. 95°, l. in den üblichen Solvenzien, färbt $FeCl_3$ blauviolett. Bildet ein leicht zerfließliches und zersetzliches, weißes Chlorhydrat. $C_7H_9O_2N_2 \cdot HCl$, F. 90° unter Zers. — *Methylphenylhydroxylharnstoff*, $CO(NC_6H_5OH)NHCH_3$). B. Bei etwa eintägiger Einw. von Methylisocyanat auf die äther. Lsg. von Phenylhydroxlamin. Aus Bzl. Nadeln, F. 121°. Bildet ein höchst unbeständiges Chlorhydrat. — *Äthylphenylhydroxylharnstoff*, $CO \cdot (NC_6H_5OH)(NHC_2H_5)$, F. 93°, ähnlich der eben beschriebenen Methylverb. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 334—47. [12/7.] 1901. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

M. Centnerszwer, *Über einige Eigenschaften des flüssigen Cyans*. Vf. bestätigt durch Verss. an 54 anorganischen und organischen Verbb. die von GORE (Proc. Royal Soc. London **20**. 67) schon ausgesprochene Thatsache, daß flüssiges Cyan ein sehr geringes Lösungsvermögen besitzt. Da nach Vf. diejenigen Fll., welche gute Lösungsmittel sind, gleichzeitig die Eigenschaft starker Ionisatoren besitzen und umgekehrt, u. nach WALDEN jedes Mittel, welches nicht leitet, auch nicht ionisiert, so wurde die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Cyans untersucht. Sie ist geringer als $0{,}7 \times 10^{-5}$. Zugabe von im Cyan l. Salzen erhöht die Leitfähigkeit nicht. Geht man von der Anschauung DUTOIT's und ASTON's aus, nach welcher die Ionisierungsfähigkeit eines Stoffes parallel seiner Associationsfähigkeit läuft, so ist die mangelnde Fähigkeit des flüssigen Cyans, zu ionisieren, ein fernerer Beweis dafür, daß dasselbe nicht der Formel $(CN)_2$ entspricht, gegen welche Formel auch der unterhalb dem Kp. des HCN liegenden Kp. — im Gegensatz zu den Halogenen und ihren H-Verbb. — spricht. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 545—47. 29/11. 1901; Z. physik. Ch. **39**. 217—19. Riga. Phys.-chem. Lab. d. Polyt. Inst.) DAUGE.

M. Centnerszwer, *Über die Ionisierungsfähigkeit des flüssigen Cyanwasserstoffs*. Da im Gegensatz zum flüssigen Cyan die Nitrile, nach Unterss. von WALDEN, gute Ionisatoren sind, so ist zu erwarten, daß das erste Homologe — die flüssige Cyan-

wasserstoffsäure — ein starkes ionisierendes Lösungsmittel sein wird, wofür auch seine, von SCHLUNDT (Z. physik. Chem. 5. 165) beobachtete grofse Dielektrizitätskonstante, welche gröfser als diejenige des W. ist, spricht. Thatsächlich ist das Lösungsvermögen der flüssigen HCN für viele Verbb. ein grofses; seine Leitfähigkeit ist in Siemens $0{,}5 \cdot 10^{-6}$. An Lagg. von KJ und $S(CH_3)_2J$ in HCN weist Vf. nach, dafs dieselben etwa viermal besser leiten, als die entsprechenden wss. Lagg. Die Dissociation der Salze nimmt beim Verdünnen relativ wenig zu. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 547—49. 29/11. 1901; Z. physik. Ch. **39**. 220—24. Riga. Phys.-chem. Lab. des Polyt. Inst.) DAUGE.

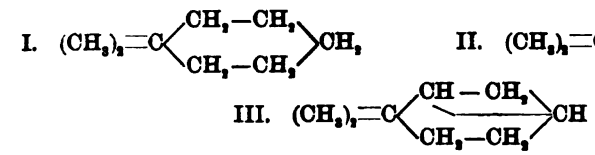
N. Zelinski u. **N. Lepeschkin**, *Über Dimethylhexamethylen aus Camphersäure.* Den Anlafs zur gegenwärtigen Arbeit gab der Wunsch, auf bequeme Weise, ausgehend von der Isolauronolsäure, zum Trimethylpentamethylen zu gelangen. Jene ist nach BLANC (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 1191; C. **97**. I. 101) aus Camphersäureanhydrid und $AlCl_3$ zu gewinnen. Aus Isolaurolen erhält man das Dihydroisolaurolen, C_9H_{16}, das, seinen Eigenschaften gemäfs, nicht zur Reihe des Pentamethylens, sondern des Hexamethylens gehört. Dies sollte auch für das Isolaurolen gelten, da es dem gleichen Ring haben mufs, wie das Dihydroisolaurolen. Das Laurolen, ein Isomeres des Isolaurolens, aus Camphansäure darstellbar, giebt bei der Reduktion ebenfalls einen mit dem Dihydrolaurolen identischen KW-stoff. Man erhält also, von der Camphersäure ausgehend, zwei isomere KW-stoffe mit demselben sechsgliederigen Ring, was die Annahme desselben auch für die Camphersäure wahrscheinlich macht.

Isolauronolsäure, nach BLANC (l. c.) dargestellt, bildet grofse, rhombische Krystalle vom F. 134—134,5°, Kp_{758}. 244,5—245°. Sie wird am besten durch Dest. mit überhitztem Dampf gereinigt. Ausbeute 75—80% der Theorie. *Isolaurolen*, C_9H_{14}, gewinnt man durch achtstündiges Erhitzen der S. in zugeschmolzener Röhre auf 340°. Kp_{758}. 106—106,2°; D^{20}_4. 0,7812; $n_D^{20} = 1{,}4333$. Es giebt mit $HgCl_2$ einen dunkelbraunen Nd., aus dem durch HCl der KW-stoff regeneriert wird. In der Kälte giebt Isolaurolen mit HBr und HJ unbeständige, krystallinische Additionsprodd., die bei der Reduktion nicht Dihydroisolaurolen, sondern Isolaurolen liefern. Ein beständiges *Hydrobromid des Isolaurolens*, $C_9H_{15}Br$, gewinnt man durch achtstündiges Erhitzen des KW-stoffs mit HBr auf 140°; Kp_{15}. 70—71°. Das *Hydrojodid*, $C_9H_{15}J$, erhält man durch sechsstündiges Erhitzen des Isolaurolens mit HJ auf 120°; Kp_{15}. 75—80°. Hierbei verändert sich der Ring des Ausgangsmaterials in beiden Fällen nicht, denn beim Kochen mit Diäthylanilin wird das Isolaurolen zurückgewonnen. Bei der Einw. von kons. H_2SO_4 auf das Isolaurolen erhält man Dihydroisolaurolen u. ein Kondensationsprod. des Isolaurolens vom Kp. 259—260°.

Das nach ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3504) dargestellte Bromcamphersäureanhydrid giebt mit 20%iger Kalilauge nach AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1525) Camphansäure, welche ihrerseits bei der Dest. im Kohlensäurestrom Laurolen liefert. Der Vf. hält dasselbe für ein Gemisch von mehreren Isomeren der Zus. C_9H_{14}, und glaubt daraus ein einheitliches *Laurolen* durch partielle Oxydation mit $KMnO_4$ erhalten zu haben; Kp. 120—121°; D^{20}_4. 0,7897; $n_D^{20} = 1{,}4409$; $[\alpha]_D = +16{,}2°$. Das Hydrojodid des Laurolens wurde durch Erhitzen des Laurolens mit HJ im Autoklaven bei 100° (5—6 Stdn.) gewonnen. Kp_{758}. 120—121°; D^{20}_4. 0,7950; $n_D^{20} = 1{,}4421$. Mit Dimethylanilin erhält man das Laurolen zurück. Dieses ist optisch inaktiv und stellt die razemische Form des d-Laurolens vor.

Das *Dihydroisolaurolen*, C_9H_{16}, wurde gewonnen: 1. Bei der Einw. von HJ (1,96) bei 200° auf Isolaurolen. — 2. Bei der Reduktion des Hydrojodids des Isolaurolens mit Wasserstoff in Ggw. von Zinkpalladium. — 3. Bei der Einw. von H_2SO_4 auf Isolaurolen. — 4. Bei der Reduktion des Hydrojodids des Laurolens mit Wasserstoff in Ggw. von Zinkpalladium. Es besitzt einen angenehmen Geruch; Kp. 114°;

D^{18}_4. 0,7728; n_D^{18} = 1,4238; optisch inaktiv. Ein Vergleich der Eigenschaften der KW-stoffe der Cyklopentanreihe mit denen der Cyklohexanreihe weist dem Dihydroisolaurolen einen Platz in der letzteren an. Es hat die Strukturformel eines 1,1-Di-



methylcyklohexans (I.). Das Isolaurolen hat nach dem Vf. die Formel II. und das Laurolen die Formel III. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 549—65. 15/11. [28/9.] 1901. Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

W. H. Hurtley, *Die Chlordibrom- und Dichlorbrombenzole.* Der Theorie nach existieren 12 trisubstituierte Chlorbrombenzole, von denen die beiden symmetrischen Verbb. von HANTZSCH, SCHLEISSING und JÄGER schon erhalten worden sind. Vf. hat nun alle 12 Derivate aus zum Teil noch nicht bekannten Anilinen von bekannter Konstitution dargestellt, und zwar die as-Verbb. aus Dihalogenanilinen durch Ersatz der Aminogruppe durch Cl oder Br oder durch Eliminierung der Aminogruppe aus den as-Trihalogenanilinen, die s- u. v-Verbb. analog aus s-, bezw. v-Trihalogenanilinen. Alle Trichlorbrombenzole sind feste Körper, von denen die v-Verbb. in rhombischen Platten, die s-Verbb. in langen, dünnen Prismen u. die as-Verbb. in kurzen Prismen krystallisieren. Sie sind alle sll. in Bzl., Ä., Chlf., weniger l. in A., aus welchem sie gut krystallisieren. Die v- und s-Verbb. sind mit Dampf leicht, die as-Verbb. viel weniger leicht flüchtig.

Asymmetrische Derivate. *1,2-Dichlor-4-brombenzol*, Prismen, F. 24,5°, Kp. 237°. — *1,3-Dichlor-4-brombenzol*, F. 25°, Kp. 235°. — *1,4-Dichlor-2-brombenzol*, F. 33°, Kp. 235°. — *1-Chlor-3,4-dibrombenzol*, F. 35,5°, Kp. 256°. — *1-Chlor-2,4-dibrombenzol*, F. 27°, Kp. 258°. — *1-Chlor-2,5-dibrombenzol*, F. 40,5°, Kp. 259°.

Symmetrische Derivate. *1,3-Dichlor-5-brombenzol*, F. 77,5°, Kp. 232°. — *1-Chlor-3,5-dibrombenzol*, F. 99,5°, Kp. 256°.

Benachbarte Derivate. *1,2-Dichlor-3-brombenzol*, F. 60°, Kp. 243°. — *1,3-Dichlor-2-brombenzol*, F. 65°, Kp. 242°. — *1-Chlor-2,6-dibrombenzol*, F. 69,5°, Kp. 265°. — *1-Chlor-2,3-dibrombenzol*, F. 73,5°, Kp. 264°.

Ferner wurden folgende neuen Aniline und Anilide dargestellt: *3,6-Dichlor-4-bromanilin*, Nadeln, F. 91°; Acetylderivat, Prismen, F. 189°. — *2,3-Dichlor-4-bromanilin*, Nadeln, F. 77,5°; Acetylderivat, Prismen, F. 138,5°. — *2,4-Dichlor-5-bromanilin*, flache Prismen, F. 86°; Acetylderivat, Prismen, F. 192°. — *2,4-Dichlor-3-bromanilin*, Platten, F. 78°; Acetylderivat, Prismen, F. 138°. — *3,5-Dichlor-4-bromanilin*, Nadeln, F. 129°; Acetylderivat, kurze Prismen, F. 220°. — *3-Chlor-4,6-dibromacetanilid*, Prismen, F. 174°. — *3-Chlor-2,4-dibromanilin*, Platten, F. 88°; Acetylderivat, Prismen, F. 152°. — *2-Chlor-4,5-dibromanilin*, flache Nadeln, F. 93°; Acetylderivat, Nadeln, F. 193°. — *2-Chlor-3,4-dibromanilin*, Platten, F. 91°; Acetylderivat, Nadeln, F. 146°. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 191—92. 16/11. 1901.) FAHRENHORST.

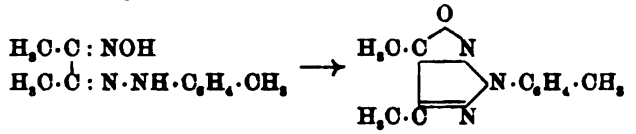
H. O. Jones, *Mitteilung über den Ersatz von Benzyl durch Methyl in substituierten Stickstoffverbindungen.* Bei Verss. über die Einw. von Methyljodid auf Dibenzylanilin wurde gefunden, daſs in der Kälte keine Rk. eintritt, beim Erhitzen der Mischung auf 100° im Einschlufsrohr nur Phenyltrimethylammoniumjodid, Benzyljodid und unverändertes Dibenzylanilin erhalten wurden. Beim Erhitzen der beiden Verbb. im Verhältnis von 1 Mol. Dibenzylanilin auf 3 Mol. Methyljodid auf 100° wurde eine theoretische Ausbeute an Phenyltrimethylammoniumjodid erhalten.

Da VICTOR MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 936) gezeigt hat, dafs Methyljodid auf Tetraäthylammoniumjodid nicht einwirkt, war es von Interesse, zu untersuchen, ob es das Benzylradikal in einer Ammoniumverb. zu ersetzen vermag. Der Vers. zeigte, dafs Phenylmethyldibenzylammoniumjodid und Methyljodid beim Erhitzen auf 100° vollständig in Phenyltrimethylammoniumjodid und Benzyljodid verwandelt wurden. Derselbe Ersatz wurde bei Phenylbenzyldimethylammoniumjodid u. Benzylanilin bewirkt. Bei Versa. mit Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Allyljodid auf die angewandten Benzylverbb., und mit Methyljodid auf andere Phenylammoniumverbb. wurde dagegen in keinem Falle ein Austausch erhalten.

Der leichte Ersatz von Benzyl durch Methyl kann durch die Beweglichkeit des ersteren Radikals veranlafst sein, welches beim Erhitzen eines Benzylammoniumjodids für sich oder in wss. u. alkoh. Lsg. gewöhnlich in kleiner Menge als Jodid abgespalten wird, in Verb. mit der Beständigkeit des sich erst bei 220—225° zers. Phenyltrimethylammoniumjodids. Der Umstand aber, dafs Benzyl nicht durch andere Alkylradikale aufser durch Methyl, und Äthyl und Propyl nicht durch Methyl ersetzt werden, läfst eine besondere, vielleicht stereochemische, Beziehung vermuten, welche nur zwischen dem Methyl- und Benzylradikal besteht. (Proceedings Chem. Soc. 17. 205. 16/11. [7/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

Joh. Pinnow, *Zur Darstellung tertiärer Aniline aus ihrem Halogenalkylaten.* Enthält die Richtigstellung einer Bemerkung von SCHOLTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3019) bezüglich der ersten Darst. von tertiären Anilinen aus ihren Halogenalkylaten durch Erhitzen mit wss. Ammoniak. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 3772. 23/11. [8/11.] 1901.) STELZNER.

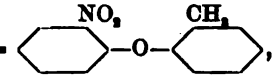
Giacomo Ponzio, *Oxydation der Hydraxoxime.* (6. Mitteilung.) Aus dem Monoxim des Diacetyls und p-Tolylhydrazin entsteht das *p-Tolylhydrazoxim des Diacetyls* $C_{11}H_{15}ON_3$, gelbliche Prismen aus A., F. 169°, welches durch gelbes Quecksilberoxyd nach dem Schema:

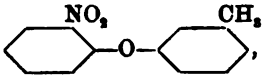


zu *2,3-Dimethyl-n-p-tolyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol*, $C_{11}H_{13}ON_3$, Prismen aus Äther, F. 92—93°, oxydiert wird. Das Diazol verhält sich gegen HCl wie eine einsäurige Base. — Aus dem Monoxim des Diacetyls und den entsprechenden substituierten Hydrazinen entstehen die nachbeschriebenen Hydrazoxime, welche indessen durch Quecksilberoxyd nicht mehr in Diazole verwandelt werden können. — *o-Tolylhydrazoxim des Diacetyls*, $C_{11}H_{15}ON_3$, abgeplattete Prismen, F. 175°, und *β-Naphtylhydrazoxim des Diacetyls*, $C_{14}H_{15}ON_3$, Blättchen aus Chlf., F. 184°. (Gaz. chim. ital. 31. II. 413—16. 5/8. [16/11.] 1901. Turin. Chim. Univ.-Istit.) FROMM.

C. Häussermann und **Oskar Schmidt**, *Über einige Abkömmlinge des Phenyläthers.* Die Vff. haben die Nitroderivate des Phenyläthers der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Es zeigte sich, dafs sich bei der Elektrolyse in alkoholisch-alkalischer Lsg. nur die entsprechenden Azoxyverbb. vorteilhaft gewinnen lassen. p-Nitrophenyl-p-tolyläther wurde auch in salzsaurer Suspension unter Benutzung einer Kathode von Zinn reduziert; hierbei wurde p-Aminophenyl-p-tolyläther erhalten. Endlich wurde beim p-Nitrophenyl-p-tolyläther u. bei Hydrochinon-p-nitrodiphenyläther die Reduktion durch Kochen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge bis zu den Hydrazoverbb. geführt; aus letzteren wurden durch Oxydation mittels Luftsauerstoffs die Azoverbb. erhalten.

o-Azoxyphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. Gelblichrote Blättchen aus A. F. 95°. Ll. in Ä., Aceton, Bzl., weniger in Eg. — *p-Azoxyphenyläther*, $C_{24}H_{18}O_3N_2$. Orangegelbe Blättchen. F. 115°. Ll. in Ä., Bzl., wl. in Aceton und PAe. — *p-Azoxyphenyl-p-tolyläther*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Gelbe Blättchen. F. 142°. Ll. in Bzl., wl. in PAe. — *p-Nitrophenyl-p-tolyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, entsteht aus p-Chlornitrobenzol u. p-Kresolkalium u. bildet weiße Krystalle vom F. 69°. — *Hydrochinon-p-azoxydiphenyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Blättchen. F. 183°. Ll. in A., zl. in Bzl., zwl. in Aceton. — *p-Aminophenyl-p-tolyläther*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Weiße Nadeln aus W. F. 123°. — *p-Azophenyltolyläther*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Blättchen. F. 175°. Ll. in Ä., Bzl.; weniger in Aceton, wl. in A. — *Hydrochinon-p-azodiphenyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. Gelbrote Blättchen aus Bzl. F. 210°. Wl. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3769—71. 23/11. [31/10.] 1901. Stuttgart. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Alfred E. Cook, *Derivate des Phenyläthers*. II. (Vgl. COOK u. HILLYER, Amer. Chem. J. **24**. 525; C. **1901**. I. 219.) Vf. hat die Verss. über die Einw. von Kalium-p-kresolat auf o-Bromnitrobenzol auf o- u. m-Kresol ausgedehnt. *2-Nitro-2'-methylphenyläther*, $C_{13}H_{11}NO_3$ =  , entsteht beim Erhitzen von o-Bromnitrobenzol mit Kalium-o-kresolat in molekularen Mengen auf 137°. Bei Anwendung von Lösungsmitteln wird keine Rk. erhalten; nur beim Erhitzen in o-Kresol tritt heftige Wärmeentw. ein unter B. einer teerigen M., welche keinen Phenyläther enthält. Der Äther ist eine dunkelrote Fl. von öligem Geschmack und fruchtartigem Geruch, Kp_{15}. 194—196°; zers. sich bei Dest. unter atmosphärischem Druck. L. in organischen Lösungsmitteln, unl. in Wasser. D^{20}. 1,195. — Beim Auflösen in konz. H_2SO_4 entsteht *2-Nitro-2'-methylphenyläthersulfonsäure*, $NO_2 \cdot C_{13}H_7O \cdot CH_2SO_3H$, rötlichgelbe Fl. von bitterem Geschmack, ll. in organischen Lösungsmitteln. 1 Teil löst sich bei 80° in 2,5 Tln. W., in k. W. ist die Löslichkeit geringer. Ba-Salz, $(NO_2 \cdot C_{13}H_7O \cdot CH_2 \cdot SO_3)_2Ba$, feine, weiße Nadeln aus W. 1000 Tle. W. lösen bei 100° 7,45 Tle., bei 31° 1,2 Tle. Sr-Salz, $(NO_2 \cdot C_{13}H_7O \cdot CH_2 \cdot SO_3)_2Sr + 2H_2O$, bräunlichgelbe, schneeflockenähnliche Krystalle, 1000 Tle. W. lösen bei 100° 20 Tle., bei 31° 6,8 Tle. Pb-Salz, gelbe, krystallinische Körner. 1000 Tle. W. lösen bei 100° 81,7 Teile, bei 31° 35 Teile. — Durch Reduktion des Nitromethylphenyläthers mit Sn + HCl entsteht *2-Amino-2'-methylphenylätherchlorhydrat*, $CH_3 \cdot C_6H_4OC_6H_4NH_2 \cdot HCl$, ein weißes Wachs, ll. in Ä. und A., wl. in W. Die wss. Lsg. liefert kein Chloroplatinat. Die freie Base konnte nicht erhalten werden.

2-Nitro-3'-methylphenyläther,  , aus Kalium-m-kresolat und o-Bromnitrobenzol, ist eine rote, ölige Fl. vom Kp_{20}. 223°, D^{27}. 1,206. Er gleicht völlig dem 2-Nitro-2'-methylphenyläther. Beim Lösen in H_2SO_4 entsteht *2-Nitro-3'-methylphenyläthersulfonsäure*, $NO_2 \cdot C_{13}H_7O \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, kurze gelblichbraune Nadeln, l. in organ. Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. ist gelb und färbt auch die Haut gelb. Ba-Salz, $(NO_2 \cdot C_{13}H_7O \cdot CH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$, lichtbraune, schneeflockenähnliche Krystalle. 1000 Tle. W. lösen bei 82° 11 Tle, bei 35° 6,1 Tle. — *2-Amino-3'-methylphenylätherchlorhydrat*, $CH_3 \cdot C_6H_4OC_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$, ist eine wasserhelle, zähe Substanz, sll. in A. u. Ä., wl. in W. Die freie Base zers. sich bei ihrer Darst. sofort.

Aus dem früher beschriebenen 2-Nitro-4'-methylphenyläther wurde durch Lösen in H_2SO_4 die *2-Nitro-4'-methylphenyläthersulfonsäure*, $NO_2 \cdot C_{13}H_7O \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, dar-

gestellt, rötlichbraune, hygroskopische Krystalle von schwach bitterem Geschmack, ll. in organischen Lösungsmitteln. Die wss. Lsg. ist intensiv gelb. 1000 Tle. W. lösen bei 31° 98 Teile. Ba-Salz, $(NO_2 \cdot C_{12}H_7O \cdot CH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 5H_2O$, gelblichbraune Warzen, unl. in organischen Lösungsmitteln, l. in Methyl- u. Äthylalkohol. 1000 Tle. W. lösen bei 80° 691 Tle., bei 27° 147 Teile.

Vf. beabsichtigt, die Einw. von p-Bromnitrobenzol auf Kresole zu studieren. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 806—13. 25/11. [10/8.] 1901. Sioux City. Jowa. Morningside College.) FAHRENHORST.

F. J. Pond, H. J. York u. B. L. Moore, *Über α-Oxybenzylidenacetophenon.* Bei Einw. von Natriummethylat auf Benzylidenacetophenondibromid erhielten POND, MAXWELL und NORMAN (Journ. Amer. Chem. Soc. **21**. 955; C. **99**. II. 1117) eine Verb., welche mit dem von BAEYER u. PERKIN und von CLAISEN dargestellten Dibenzoylmethan identisch war. Wie WISLICENUS (LIEBIG's Ann. **308**. 219; C. **99**. II. 938) zeigte, entstehen bei Einw. von KOH auf das Dibromid zwei isomere Verbb., von denen die eine ebenfalls mit der bisher als „Dibenzoylmethan" bezeichneten Verb. identisch ist, der in Wirklichkeit die Formel eines α-Oxybenzylidenacetophenons, $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, zukommt. Die zweite Verb. ist entweder Dibenzoylmethan, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, oder besitzt die Konstitution eines Phenylbenzoyl-

äthylenoxyds, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Da früher bei Einw. von Na-Methylat auf Benzylidenacetophenondibromid nur eine Verb. erhalten war, haben Vff. die Unters. nachgeprüft und fortgesetzt. Sie finden, daſs Natriummethylat etwas anders reagiert wie alkoh. KOH, und daſs der bisher „Dibenzoylmethan" genannten Verb. wirklich die ihr von WISLICENUS zugeschriebene Konstitution zukommt.

Experimenteller Teil. Behandelt man eine äther. Lsg. von Benzylidenacetophenon mit Brom, so bilden sich zwei Dibromide, von denen das eine sich völlig abscheidet, während das andere aus dem Filtrat durch Abdampfen erhalten werden kann. Das erste ist identisch mit dem von CLAISEN und WISLICENUS erhaltenen Dibromid und wird als *α-Benzylidenacetophenondibromid*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, bezeichnet. 1 Teil der Verb. löst sich bei 30° in 610 Tln. A. Die zweite Verb., das *β-Benzylidenacetophenondibromid*, bildet feine Nadeln aus A., F. 108—109°. Es ist in Ä. und A. leichter l. als die α-Verb. 1 Teil löst sich bei 30° in 106 Tln. A. Eine gröſse Ausbeute der Substanz wird erhalten, wenn man kleinere Mengen Benzylidenacetophenon (ca. 5 g) bromiert und das Brom schnell und ohne zu kühlen hinzufügt.

Das α-Dibromid liefert mit Methyl- u. Äthylalkohol beim Erhitzen unter Druck keine krystallinischen Derivate, wie das Anisylidenacetophenondibromid, obgleich HBr-Entw. eintritt. Nur bei Einhaltung einer Temperatur von 120° wurde mit Methylalkohol eine Verb. vom F. 117—119° erhalten, welche näher untersucht werden soll. — Beim Erhitzen des α-Dibromids mit Natriummethylat (2 Mol.) am Rückfluſskühler erhält man ein bewegliches gelbes Öl vom Kp_{12}. 206—210°, welches nicht fest wurde und bei Behandlung mit SS. α-Oxybenzylidenacetophenon liefert. Es besteht höchst wahrscheinlich aus einem Gemisch des *α-Oxybenzylidenacetophenonmethyläthers*, $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit einer anderen Verb. Der Ä. konnte nicht rein erhalten werden. — Aus Natriumäthylat und dem α-Dibromid entsteht analog ein rötlich gefärbtes Öl, welches unter vermindertem Druck destilliert werden kann und zum Teil aus *α-Oxybenzylidenacetophenonäthyläther*, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, besteht. Bei Behandlung dieser Öle mit SS. entsteht nur *α-Oxybenzylidenacetophenon*, $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, vom F. 77—78°, welches völlig mit der Beschreibung von WISLICENUS (l. c.) übereinstimmt. Es bildet Nadeln aus konz., Platten aus verd. alkoh. Lsg. Eine isomere Verb. wurde nicht erhalten. Cu-Salz,

$C_{30}H_{22}O_4Cu$, F. 294—301° unter Zers., unl. in A. und Ä., wl. in Chlf. und Benzol. Fe-Salz, ziegelrotes Pulver.

Beim Kochen von β-Benzylidenacetophenondibromid mit Natriumalkoholat und Behandlung des resultierenden Öls mit Essigsäure wurde ebenfalls nur α-Oxybenzylidenacetophenon und nicht, wie erwartet, eine isomere Verb. erhalten. Die Unters. des β-Dibromids soll fortgesetzt werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 789—96. 25/11. [2/8.] 1901. Pennsylvania State College. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

C. Martini, *Über die Chlorbrom-3-oxybenzoësäuren und ihre Äthylester.* Durch Einw. von Brom in Eg.-Lsg. auf 6-Chlor-3-oxybenzoësäureäthylester entsteht der *6-Chlor-2-brom-3-oxybenzoësäureäthylester*, weifse Nadeln aus PAe. und verd. A., F. 101—102°. Sowohl durch Verseifung dieses Esters, als auch durch Einw. von Brom in Eg.-Lsg. auf die 6-Chlor-3-oxybenzoësäure entsteht *6-Chlor-2-brom-3-oxybenzoësäure*, $C_7H_4O_3BrCl + H_2O$, Nadeln aus verd. A., F. 194—195°. Durch Bromierung des 2-Chlor-3-oxybenzoësäureesters erhält man den *2-Chlor-6-brom-3-oxybenzoësäureäthylester*, welcher flüssig und mit Wasserdämpfen kaum flüchtig ist. Sowohl durch Verseifung des letzteren Esters als auch durch Bromierung der 2-Chlor-3-oxybenzoësäure erhält man die *2-Chlor-6-brom-3-oxybenzoësäure*, $C_7H_4O_3BrCl + H_2O$, Kryställchen aus verd. A., F. 116—118°. — Ebenso wie die beiden eben beschriebenen Chlorbromoxybenzoësäuren krystallisiert auch die entsprechende Dichloroxybenzoësäure mit einem Mol. W. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 363—70. 29/7. [16/11.] 1901. Parma. Istit. di chim. gen.) FROMM.

G. Mazzara, *Über den wasserfreien Methylester der Gallussäure.* (Vergl. Vf. u. GUARNIERI, Gaz. chim. ital. **31**. I. 464; II. 184; C. **1901**. II. 346. 1002.) Nach BIÉTRIX (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **7**. 623) krystallisiert der Gallussäuremethylester mit 3 Mol. W. Bei einer Nachprüfung dieser Angaben, die im Widerspruch mit den vom Vf. bei den Methyl- und Äthylestern der Halogengallussäuren beobachteten Analogien standen, ergab es sich, dafs der Gallussäuremethylester wasserfrei oder aber in der Form $C_6H_2(OH)_3COOCH_3 + 1^1/_4H_2O$ bezw. $[C_6H_2(OH)_3COOCH_3]_2 + 2^1/_2H_2O$ auftritt, d. h. das analog dem Gallussäureäthylester zusammengesetzte Methylesterhydrat besteht aus 1 Mol. wasserfreiem und 1 Mol. mit $2^1/_2$ Mol. W. krystallisierendem Methylester. Ein höheres Hydrat liefs sich nicht gewinnen. Experimenteller Teil. Der nach WILL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2022) bereitete, aber aus W. umkrystallisierte wasserfreie *Gallussäuremethylester*, $C_6H_2(OH)_3COOCH_3$, kurze dicke, durchsichtige Prismen, F. 198—199°, liefert beim weiteren (dreimaligen) Umkrystallisieren aus Wasser das *Hydrat*, $C_6H_2(OH)_3COOCH_3 + 1^1/_4H_2O$, bezw. $[C_6H_2(OH)_3COOCH_3]_2 + 2^1/_2H_2O$, das leicht den wasserfreien Ester zurückbildet. Der *Gallussäureäthylester*, $C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5 + 2^1/_2H_2O$, schm. bei 155° (aus W. umkrystallisiert und entwässert), bezw. bei 158° (aus Bzl.). (Gaz. chim. ital. **31**. II. 347—56. [Juli] 1901. Parma. Chem. Inst.) ROTH.

P. Guarnieri, *Über die Einwirkung von Brom auf die Methyl- und Äthylester der Gallussäure und über einige ihrer Chlorderivate.* (Vergl. vorst. Ref.) *Dibromgallussäureäthylester*, $C_6Br_2^{2,6}(OH)_3^{3,4,5}(COOC_2H_5)^1 + 1^1/_2H_2O$. Dieser bereits von BIÉTRIX mittels überschüssigem Brom erhaltene Ester entsteht auch bei Einw. von 1 Mol. Br auf die Eg-Lsg. des Äthylesters. Prismatische Krystalle, die entwässert bei 137° schm. Vf. weist darauf hin, dafs in BEILSTEIN's Handbuch II. 1923 versehentlich der Krystallwassergehalt des Dibromgallussäureäthylesters nicht angegeben ist. — Der durch Einw. von 2 Mol. Br in Eg auf die Eg-Lsg. des Gallussäuremethylesters erhaltene *Dibromgallussäuremethylester* entspricht, entgegen den Angaben von BIÉTRIX, ebenfalls der Formel $C_6Br_2^{2,6}(OH)_3^{3,4,5}(COOCH_3)^1 + 1^1/_2H_2O$. Aus sd. W. glänzende Blättchen, die, entwässert bezw. aus Bzl. umkrystallisiert, bei

169° schm. — *Chlorbromgallussäureäthylester*, $C_6(ClBr)^{2,6}(OH)_3^{3,4,5}(COOC_2H_5)^1 + 1^1/_2H_2O$. B. Aus 5 g Chlorgallussäureäthylester in 50 g Eg. und 3,5 g Brom in 10 g Essigsäure. Aus sd. W. Blättchen, die entwässert bei 134—135° schm. — *Chlorbromgallussäuremethylester*, $C_6(ClBr)^{2,6}(OH)_3^{3,4,5}(COOCH_3)^1 + 1^1/_2H_2O$. B. Wie die entsprechende Äthylverb. Aus sd. W. gelbe glänzende Blättchen, die entwässert bei 162—163° schm. — Zum Schluß giebt Vf. eine kurze Zusammenstellung der bisher beschriebenen Halogengallussäuremethyl- und -äthylester unter Hinweis darauf, daß die Monohalogengallussäureester mit je 1 Mol. H_2O, die Dihalogenester mit je $1^1/_2H_2O$ krystallisieren, und daß die Halogenderivate des Methylesters höher schm. als die entsprechenden Äthylverbb. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 356—62 [Juli] 1901. Parma. Allgem. Chem. Inst.) ROTH.

Paul Onnertz, *Über einige Umwandlungsprodukte aus den beiden Nitrophtalsäuren.* β-Nitrophtalsäureester wurde nach BAEYER in den Aminoester und den β-Oxyphtalsäureester verwandelt. Aus diesem gewinnt man mittels Natriumäthylat und Jodäthyl u. darauf folgende Verseifung die *β-Äthoxyphtalsäure*, F. 163°, welche durch Erhitzen in ihr Anhydrid, F. 80°, übergeht. Aus β-Oxyphtalsäureanhydrid u. Essigsäureanhydrid erhält man *β-Äthoxyphtalylessigsäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} C:CH.CO_2H \\ O \\ CO \end{matrix}$, gelbe Nädelchen aus Eg., F. 246—248°.

Aus β-Äthoxyphtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure entsteht bei 200° unter Entw. von CO_2 *Benzal-β-äthoxyphtalid*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} C:CH \cdot C_6H_5 \\ O \\ CO \end{matrix}$, prismatische Krystallchen aus A., F. 133—134°, welches durch Alkalien, je nach deren Art und Lsg. verschiedenartig verändert wird. Durch wss. KOH entsteht *(4- oder 5-)Äthoxydesoxybenzoin-(2-)carbonsäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(CO_2H)CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Prismen aus sd. W., F. 95—96°; durch alkoh. KOH entsteht *6-Äthoxy-2-phenyl-1,3-diketohydrinden*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(CO)_2CH \cdot C_6H_5$, gelbliche Plättchen aus A., F. 172°; durch alkoh. NH_3 endlich erhält man *(4- oder 5-)Äthoxydesoxybenzoin-(2-)carbonsäureamid*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CONH_2$, Prismen aus wss. A., F. 149—151°, welches durch Acetylchlorid in *Benzal-β-äthoxyphtalimidin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} C:CH \cdot C_6H_5 \\ NH \\ CO \end{matrix}$, Blätter aus Essigsäure, F. 160—162°, übergeht. Mit Hydroxylamin bildet die Äthoxydesoxybenzoincarbonsäure das *Oximidolakton der Benzyl-(4- oder 5-)äthoxyphenylketoxim-2-carbonsäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} C \cdot (CH_2 \cdot C_6H_5) : N \\ CO \text{———} O \end{matrix}$, Tafeln aus A., F. 112°. Analog entsteht mit Phenylhydrazin *(6- oder 7-)Äthoxy-1-benzyl-3-phenylphtalazon*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} C(CH_2 \cdot C_6H_5) : N \\ CO \text{———} N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, Nädelchen aus A., F. 126—127°. Durch Natriumamalgam wird die Äthoxydesoxybenzoincarbonsäure in die *Äthoxytoluylenhydrat-2-carbonsäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CHOH \cdot C_7H_7$, übergeführt, welche durch Erwärmen für sich in *Benzyl-β-äthoxyphtalid*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CH \cdot C_7H_7 \\ O \\ CO \end{matrix}$, mikr. Prismen aus A., F. 87—88°, durch Erhitzen ihren Kalisalzes auf 213° aber in *(4- oder 5-)Äthoxystilben-2-carbonsäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, Nädelchen aus A., F. 172°, übergeführt wird. Die Äthoxystilbencarbonsäure wird durch Natriumamalgam in die *(4- oder 5-)Äthoxydibenzyl-2-carbonsäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Nadeln aus verd. A., F. 117°, durch Brom in *(6- oder 7-Äthoxy-4-brom-3-phenyldihydro-*

isocumarin, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CHBr \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ CO — O \end{matrix}$, Nadeln aus A., F. 103°, übergeführt. Durch Dest. des Dihydroisocumarinbromids wird demselben HBr entzogen und so *(6- oder 7-)Äthoxy-3-phenylisocumarin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH : C \cdot C_6H_5 \\ CO — O \end{matrix}$, Blätter aus A., F. 144—145°, gebildet, welches durch KOH in die der obigen Isomeren *(4- oder 5-)Äthoxydesoxybenzoin-2-carbonsäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(CO_2H)CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 172—173°, umgewandelt wird. Letztere liefert mit Hydroxylamin die *Oximsäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : NOH$, Stäbchen aus verd. A., F. 174°, welche durch Schmelzen in das *Oximidolakton*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 — C \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot O \cdot N \end{matrix}$, Tafeln aus Eg., F. 164,5—166°, übergeht. Mit Phenylhydrazin liefert die neue Äthoxydesoxybenzoincarbonsäure die *Phenylhydrazonsäure*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5)C_6H_5$, Plättchen aus A., F. 187°. Die Äthoxydesoxybenzoincarbonsäure wird durch Natriumamalgam analog ihres Isomeren in eine Toluylenhydratcarbonsäure verwandelt, welche, durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, in das *(6- oder 7-)Äthoxy-3-phenyldihydroisocumarin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot O \end{matrix}$, Täfelchen aus A., F. 83 bis 84°, übergeht. Letzteres liefert mit NH_3 bei 100° *(6- oder 7-)Äthoxy-3-phenylisocarbostyril*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH : C \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot N \end{matrix}$, F. 161°, welches durch $POCl_3$ in *1-Chlor-(6- oder 7-)Äthoxy-3-phenylisochinolin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH : C \cdot C_6H_5 \\ CCl : N \end{matrix}$, Prismen aus A., F. 113—114°, übergeführt wird. Durch dreistündiges Kochen mit Phosphor und HJ wird die Chlorbase in *(6- oder 7-)Oxy-3-phenyl-1-jodisochinolin*, $HO \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH : C \cdot C_6H_5 \\ CJ : N \end{matrix}$, F. 141—143°, durch 7-stündiges Kochen in *(6- oder 7-)Oxy-3-phenylisochinolin*, $HO \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CH : C \cdot C_6H_5 \\ CH : N \end{matrix}$, F. 196—197°, dessen Jodhydrat bei 203—204°, dessen Chlorhydrat bei 267—269°, u. dessen Pikrat bei 211—212° schm.

α-Nitrophtalsäure kann sowohl durch Eisenvitriol und Ätzbaryt als auch durch Zinn und HCl zu *α-Aminophtalsäure*, $C_8H_7O_4N$, F. 174°, reduziert werden. Salze: $C_8H_5O_4NAg_2$; $C_8H_5O_4NCu$. Die α-Aminosäure wurde über die Diazoverb. in die Oxysäure und letztere durch Acetylchlorid in *α-Oxyphtalsäureanhydrid*, F. 145 bis 146°, dieses wieder in den *Dimethylester der α-Methoxyphtalsäure*, $CH_3O \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$, Nädelchen aus W., F. 71°, verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3735 bis 3747. 23/11. [29/10.] 1901. Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.

Otto Buhlmann u. **Alfred Einhorn**, *Zur Kenntnis des Anthranils*. Das beim Kochen einer alkoh. Lsg. von Anthranil und Hydroxylamin scheinbar in normaler Weise entstehende Reaktionsprod. vom F. 135—136° ist nicht, wie früher (LIEBIG's Ann. **295**. 191; C. **97**. I. 695) angenommen wurde, Anthraniloxim, sondern das Oxim des o-Amidobenzaldehyds; seine B. erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_5NO + NH_2OH + 2H = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHNOH + H_2O.$$

Auch bei der Einw. von freiem Hydroxylamin auf Anthranil in der Kälte entsteht nicht das Oxim des Anthranils, sondern eine um 1 Mol. W. reichere Verb., welche entweder als Hydrat des Anthraniloxims, $C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ C(OH) \cdot NHOH \end{matrix}$, oder als Oxim des o-Hydroxylaminobenzaldehyds, $NHOH \cdot C_6H_4 \cdot CHNOH$, aufzufassen ist.

Ebenso erhält man aus Anthranil u. Hydrazin, bezw. Phenylhydrazin, Verbb., welche die Elemente des W. mehr enthalten, als die normaler Weise zu erwartenden Reaktionsprodd. Die neuen Verbb. sind vermutlich nach dem Typus des Anthraniloximhydrats zusammengesetzt, dafür spricht u. a. der Umstand, daſs auch andere Verbb., welche die Gruppe ·CO·NH· enthalten, mit Aldehyd-, bezw. Ketonreagentien ohne Austritt von Wasser zu reagieren vermögen, so erhält man z. B. aus Benzamid und Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONH_2 + C_6H_5NHNH_2 + CH_3CO_2H = \frac{NH_2}{C_6H_5}>C<\frac{OCOCH_3}{NHNHC_6H_5} + H_2O,$$

Acetylbenzamidphenylhydrazonhydrat.

o-Amidobenzaldoxim, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHNOH$, durch Kochen einer alkoh. Lsg. von Anthranil mit Hydroxylaminchlorhydrat und Na-Dicarbonat zu gewinnen, bildet schneeweiſse Nadeln (aus Bzl.), F. 134—135°, l. in NaOH, HCl, A., Ä., fast unl. in k. W. — Aus Anthranil und freiem Hydroxylamin entsteht bei niederer Temperatur die *Verbindung* $C_7H_8O_2N_2$, prismatische Nadeln (aus Bzl.), F. 114—115°, l. in verd. SS. und Alkalien, reagiert mit verd. H_2SO_4 unter Abspaltung von Anthranil. Mit Benzaldehyd liefert die Verbindung in alkoh. Lsg. ein Reaktionsprod. von der Zus. $C_{14}H_{12}O_2N_2$, schwach gelb gefärbte, prismatische Nadeln, F. 164° (unter Zers.). — Die durch Kochen von Anthranil mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. sich bildende *Verbindung* $C_7H_9ON_3$ bildet hellgelbe, prismatische Blättchen, F. 120° (unter Zers.), ll. in A., Ä., wl. in Bzl., Chlf., wird durch verd. SS. in Anthranil und Hydrazinsalz gespalten. — *Verbindung* $C_{13}H_{13}ON_3$, aus Anthranil, Phenylhydrazin und Eg., krystallisiert aus A. in gelblichen, prismatischen Nadeln, F. 155° (unter Zers.), ll. in Aceton, Essigester, weniger l. in k. A., Ä., swl. in Bzl. Mit Eg. gekocht oder trocken destilliert, geht die Verb. in das Phenylhydrazon des o-Amidobenzaldehyds über. — *Acetylbenzamidphenylhydrazonhydrat* krystallisiert aus Bzl. nach Zusatz von etwas Lg. in weiſsen, seidenglänzenden Nadeln vom F. 105°. Mit HCl gekocht, zerfällt es in Essigsäure, Phenylhydrazin und Benzoësäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3788 bis 3793. 23/11. [11/11.*] 1901. München. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissenschaften.) HENLE.

Oswald Schreiner und **Edward Kremers**, *Die Charakterisierung und Klassifizierung der Sesquiterpene. IV.* (Fortsetzung von Pharmaceut. Archives **4**. 160; C. **1901**. II. 1226.) *Zingiberendichlorhydrat*, $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$, erhält man, indem man eine Lsg. von Zingiberen in dem gleichen Volum Eg. bei 0° mit trockenem HCl-Gas sättigt u. 1—2 Tage stehen läſst. Feine, weiſse Nadeln (aus h. A.), F. 168—169°. — *Zingiberennitrosit*, $C_{15}H_{24}O_3N_2$, entsteht, wenn man Zingiberen in dem zehnfachen Volum PAe. löst und unter Kühlung mit $NaNO_2$ u. Eg. behandelt. Feine Nadeln (aus h. Methylalkohol), F. 97—98°. — Behufs Gewinnung von *Zingiberennitrosat* löst man Zingiberen im dem gleichen Volum Eg. und Äthylnitrit, kühlt in einer Kältemischung, behandelt das Gemisch vorsichtig mit einer Mischung von HNO_3 u. Eg. und schüttelt mit k. A. Das Prod. läſst sich durch Lösen in Essigester und Fällen mit A. reinigen und bildet ein gelbliches Pulver, F. 86—88° unter Zers. — *Zingiberennitrosochlorid* bildet sich, wenn man ein Gemisch von Zingiberen, Eg. u. Äthylnitrit in einer Kältemischung abkühlt und allmählich eine gesättigte Lsg. von HCl in Eg. zusetzt. Beim Schütteln des Reaktionsprod. mit A. fällt das Nitrosochlorid als flockiger Nd. aus, durch Lösen in Essigester u. Fällen mit A. gereinigt, bildet es ein weiſses Pulver, F. 96—97° unter Zers. — Die schon früher (Pharmaceut. Archives **2**. 295; C. **99**. II. 1119) beschriebene Verb. von Caryophyllen mit HCl hat sich als *Caryophyllendichlorhydrat*, $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$, erwiesen. Behandelt man diese Verb. mit Eg. u. wasserfreiem Na-Acetat, so erhält man nicht Caryophyllen zurück, sondern ein Sesquiterpen vom D^{20}. 0,9191, n_D = 1,499 01, α = —35,39°, das wahr-

scheinlich mit Cloven identisch ist. (Pharmaceut. Archives **4**. 161—65. September 1901. Madison. University of Wisconsin.) HENLE.

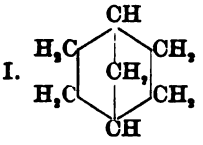
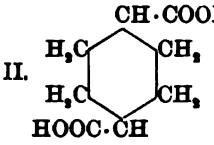
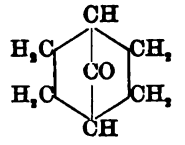
W. Ipatjew, *Über die Isoprensäure.* Die Arbeit wurde unternommen, um bei der Einw. von ungesättigten Dibromiden der Formel $C_nH_{2n-2}Br_2$ auf Natriummalonester Gesetzmäßigkeiten zu finden, welche wiederum Schlüsse auf die Struktur der angewandten Dibromide gestatten würden. 13,2 g Na wurden in 140 g A. gel. und nach der Abkühlung ein Gemisch von 65 g des Dibromids (cf. MOKIEWSKI, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 893; C. **99**. I. 589) und 90 g Malonester hinzugefügt. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade destilliert man den A. ab und versetzt mit W. Aus dem Reaktionsprod. erhält man bei der Dest. im Vakuum den *Äthylester einer Säure* $C_{12}H_{18}O_4$, für die der Name Isoprensäure vorgeschlagen wird. Kp_{15}. 125—128°; D^0_0 1,0566; n_D = 1,45041. Durch Verseifen des Esters mit alkoh. Kali erhält man die *Isoprensäure*, $C_8H_{10}O_4$, als zähe, in Ä. l. Fl. Sie geht bald in eine amorphe, in Ä., Chlf. unl., in W. und Eg. l. Modifikation vom F. 115° über.

I. $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!C\!-\!CH\!<\!\begin{matrix}CH_2\\|\\C(COOH)_2\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!C\!-\!CHBr\!-\!CHBr$

Vf. legt ihr die Formel I. bei u. dem zu der Rk. verwandten Dibromid die Formel II. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 540—45. 15/11. [21/9.] 1901. St. Petersburg. Lab. d. Michail. Artillerieakademie.) LUTZ.

H. Duval, *Spezielle Einwirkung des Cyanchlorids auf Natriumcampher.* Bei der Einw. von Cyanchlorid auf Natriumcampher in Toluollsg., Behandeln der Toluollsg. mit verd. Na u. Fällen mit S. wurde eine *Säure* $(COOH)\cdot C_8H_{14}\cdot CH(CN)_2$, erhalten, fast farblose Nadeln (aus W.), F. 168°, l. in Alkalien, zers. Carbonate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 953—55. 20/11. 1901. Paris. Lab. v. HALLER.) HESSE.

N. Zelinsky, *Versuch einer Synthese des Campherringes als Beitrag zur Spannungstheorie.* Die Muttersubstanz der Campherderivate dürfte, wie man jetzt fast allgemein annimmt, das Norcamphan oder Bicyklo-[1,2,2]-heptan (I.) sein. — Da Adipinsäure von J. WISLICENUS in Cyklopentanon übergeführt werden konnte, so destillierte der Vf. ein Gemisch des Ba-Salzes der analog gebauten *Hexahydroterephtalsäure* (und zwar der *trans*-Form, II.) mit Ca-Carbonat. in der Hoffnung, so das *Bicyklo-[1,2,2]-heptanon* (III.) zu erhalten. Unter starker Entw. von Gasen,

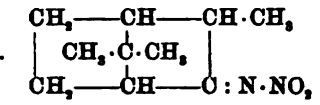
I.  II.  III. 

speziell Wasserstoff, ergab sich, neben *Benzol*, sowie geringen Mengen *Dihydro-* und *Tetrahydrobenzol*, eine Fraktion 150—180°, welche den charakteristischen angenehmen Geruch der cyklischen Ketone besaß und ein Semicarbazon (silberweiße Schuppen aus Methylalkohol; F. 209—210°) der erwarteten Zus. $C_7H_{10}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, lieferte. Die Ausbeute war, wie sich unter Berücksichtigung der sterischen Verhältnisse der Rk. voraussehen ließ, nur klein, wird sich jedoch vielleicht durch Anwendung von *cis*-Hexahydroterephtalsäure verbessern lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3798 bis 3801. 23/11. [9/8.] Lab. für organ. u. analyt. Chemie d. Univ. Moskau.) STELZNER.

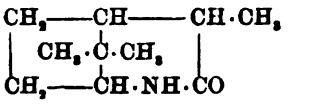
F. Mahla, *Umlagerung und Oxydation des Fenchimins durch Luftsauerstoff.* Das von MAHLA u. TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2818; C. **97**. I. 100) aus Fenchonoxim durch Einw. von HNO_2 dargestellte Fenchonnitrimin, $C_{10}H_{16}:N\cdot NO_2$

(Formel I.), geht bei der Behandlung mit 25%ig. was. NH_3 in *Fenchimin*, $C_{10}H_{16}$: NH, über, eine Verb., die sich in ihren Eigenschaften und Rkk. ganz analog dem Campherimin (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1929; C. **1900**. II. 331) verhält. Kp_{15}. 83°, $D^{11,5}$. 0,9322, n_D^{17} = 1,478 09, α = +76,30°. — Pikrat, $C_{16}H_{20}O_7N_4$, Krystalle, F. 202°. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{17}N \cdot HCl$, F. 278°, zers. sich bei achtstündigem Erhitzen auf 180° unter B. von Cymol. — *Methylfenchiminjodid*, $C_{10}H_{16} : NCH_3 \cdot HJ$, entsteht aus Fenchimin u. CH_3J in Ä. — Durch Einleiten von Luft in erwärmtes Fenchimin erhält man ein Nitril u. ein Oxynitril, das Dihydrofenchonitril u. das Oxydihydrofenchonitril. *Dihydrofenchonitril*, $C_9H_{17} \cdot CN$ (Formel II.), ist eine ölige, in W. fast unl. Substanz von betäubendem Geruch, Kp_{22}. 98—104°, $D^{16,5}$. 0,8951, n_D = 1,447 43, α = +25°. — Mit alkoh. KOH verseift, liefert es nur wenig S., wohl aber beträchtliche Mengen von *Dihydrofencholenamid*, $C_9H_{17} \cdot CONH_2$, l. in sd. W., fast unl. in k. W., wl. in wasserhaltigem Ä., F. 130°. — Beim Erhitzen mit kons. HCl im Rohr wird das Amid, welches durch alkoh. KOH nur schwer zu verseifen ist, in *Dihydrofencholensäure*, $C_9H_{17} \cdot CO_2H$, übergeführt, Kp_{12}. 145—146°, D^{15}. 0,9816, α = +4,30°. — Ag-Salz, $C_{10}H_{17}O_2Ag$. — Das NH_3-Salz ist unbeständig und sehr hygroskopisch.

Das neben dem Dihydrofenchonitril aus dem Fenchimin sich bildende *Oxydihydrofenchonitril*, $C_9H_{17}O \cdot CN$ (Formel III.), welches sich von ersterem durch seine

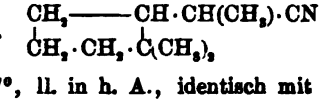


I.

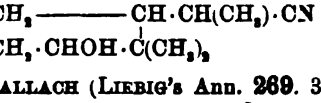


IV.

Schwerflüchtigkeit mit Wasserdampf unterscheidet, ist ein in W. unl. Öl von schwachem Geruch, Kp_{22}. 153—154°, D^{15}. 0,9792, n_D^{18} = 1,464 64, α = −8°. — Mit alkoh. KOH verseift, liefert es zunächst *Oxydihydrofencholenamid*, $C_9H_{17}O \cdot CONH_2$, F. 78°, ll. in sd. W., fast unl. in k. W., ll. in A., CH_3OH, sd. Ä. — Erwärmt man das Amid mit verd. HCl, so entsteht neben einem noch nicht untersuchten Öl *Dihydrofencholensäurelaktam*, $C_{10}H_{17}ON$ (Formel IV.), Krystalle aus h. W., F. 136



II.



III.

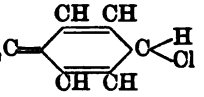
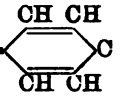
bis 137°, ll. in h. A., identisch mit dem von WALLACH (LIEBIG's Ann. **269**. 332; C. **92**. II. 174) aus Fencholenamid und h. verd. H_2SO_4 dargestellten β-Fenchonisoxim. — *δ-Oxydihydrofencholensäure*, $C_9H_{17}O \cdot CO_2H$, welche gleichfalls durch Verseifung des Oxydihydrofenchonitrils gewonnen wird, bildet harte Krystalle (aus Essigester), F. 113—114°, l. in sd. W., ll. in A., Ä., Essigester, wl. in Lg. — Beim Erhitzen mit W. bis zum Sd., ebenso bei Einw. von verd. H_2SO_4 wird die S. teilweise in ihr *Lakton*, $C_{10}H_{16}O_2$, umgewandelt, Krystalle aus Essigester, F. 72°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3777—85. 23/11. [3/11.] 1901. Berlin.) HENLE.

Oswald Schreiner und **W. R. Downer**, *Spezifische Gewichte und Ausdehnungskoeffizienten der ätherischen Öle.* Vff. haben die D. einer grofsen Anzahl äth. Öle bei 15, 20 und 25° bestimmt und stellen die beobachteten Werte in einer Tabelle zusammen. Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs zwischen 15 und 25° die Abnahme der D. eines ätherischen Öls für jeden Grad ziemlich gleichmäfsig erfolgt, dafs weiterhin der Wert für diese Abnahme bei allen äth. Ölen nahezu derselbe ist und im Durchschnitt 0,000 64 beträgt. Man kann daher die D. eines äth. Öls, welche beispielsweise bei 23° bestimmt ist, praktisch mit hinlänglicher Genauigkeit auf 15° reduzieren, indem man zu der bei 23° gefundenen Zahl (23—15) × 0,000 64 = 0,005 hinzuzählt. Zu beachten ist hierbei, dafs Vff. unter D^{23}. die D. eines Körpers, bei 23° bestimmt und auf W. von 23° bezogen, verstehen. — Aus den für vorstehenden Zweck bestimmten Zahlen haben die Vff. die Ausdehnungskoeffizienten verschiedener

äth. Öle berechnet und fügen dieselben in einer Tabelle bei. (Pharmaceut. Archives. **4**. 165—73. September 1901. University of Wisconsin. Pharm.-Techn. Lab.) HENLE.

F. Ullmann und **W. Russel Forgan**, *Über Diphenylderivate.* Diazotiert man 13,8 g o-Nitranilin mit 60 g Salzsäure (D. 1,17) + 7 g Na-Nitrit und läfst in die auf 0° abgekühlte Diazofl. langsam und unter starkem Rühren eine k. Lsg. von 11 g Cuprochlorid in 40 ccm Salzsäure einfliefsen, so scheidet sich unter N-Entw. ein Gemisch von *o-Chlornitrobenzol*, $C_6H_4O_2NCl$, und *2,2'-Dinitrodiphenyl*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, ab. Aus diesem trieb Wasserdampf 2,5 g Nitrochlorverb. über, während 7,6 g Dinitrokörper zurückblieben. — Diese Bildungsweise von Diphenylderivaten ist zuerst im DRP. 126961 (S. 77) beschrieben; sie wurde auch von v. NIEMENTOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3325; C. **1901**. II. 1162) beobachtet, der jedoch die günstigsten Bedingungen der Reaktion nicht ermittelt hat. — Analog gaben 8,6 g 4-Chlor-2-nitroanilin 2,7 g *2,5-Dichlornitrobenzol* vom F. 54,5° und 6,2 g *4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2$, vom F. 136° (ULLMANN, BIELECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2151; C. **1901**. II. 478). — Aus 3-Chlor-6-nitroanilin (F. 125°) wurden 15% *2,4-Dichlornitrobenzol*, $C_6H_3Cl_2 \cdot NO_2$ (F. 33°) und 50% *5,5'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2$, gewonnen. Glänzende, schwach gelbbraune Nadeln; F. 170°; ll. in w. Eisessig; wl. in A., swl. in Ä., Lg. — *2,2'-Dinitro-4,4'-ditolyl*, $(CH_3)(NO_2)C_6H_3 \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3)$, entsteht in vorzüglicher Ausbeute, wenn man m-Nitro-p-toluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3(NH_2)^4$, in schwefelsaurer Lsg. diazotiert und dann eine salzsaure Cuprochloridlsg. eintropfen läfst. Der mittels Wasserdampf von etwas *4-Chlor-3-nitrotoluol* befreite Nd. liefert aus Eg. gelbbraune, in A. und Lg. swl., in w. Eg. und Bzl. ll. Krystalle vom F. 141°, die sich als identisch erwiesen mit dem von REVERDIN und CRÉPIEUX (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2500; C. **1900**. II. 949) bei der Darst. des genannten Chlornitrotoluols erhaltenen Nebenprod. — Bei der weiteren Ausdehnung der beschriebenen Rk. lieferten *m-* und *p-Nitranilin*, *m-Nitro-o-toluidin* und *o-Nitranilin-p-sulfosäure* relativ glatt die entsprechenden Diphenylderivate, während *Anilin*, *o-* und *p-Toluidin*, sowie *o-Chloranilin* vorwiegend Azoderivate ergaben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3802—5. 23/11. [2/11.] 1901. Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

F. Kehrmann und **F. Wentzel**, *Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und die Konstitution des sogenannten Triphenylmethyls.* Das *Triphenylmethylchlorid*, $(C_6H_5)_3CCl$, löst sich, wie die Vff. beobachtet haben, in k. konz. Schwefelsäure unter HCl-Entw. zu einer goldgelben Fl. Diese Lsg. kann mit ziemlich viel W. verdünnt werden, ohne dafs Entfärbung oder B. eines Nd. erfolgt. Schliefslich tritt indessen ein Punkt auf, wo zwar die gelbe Farbe der Lsg. noch bestehen bleibt, aber letztere sich gleichzeitig durch Ausscheidung eines weifsen Nd. trübt; setzt man nun noch mehr W. zu, so entfärbt sich die Lsg. vollständig; der Nd. besteht aus reinem Triphenylcarbinol. Eine gelbe Lsg. des Triphenylcarbinols erhält man auch, wenn man es in Eg. mit rauchender Salzsäure versetzt. Endlich sind in letzter Zeit (Amer. Chem. J. **25**. 54; Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2727) verschiedene Doppelsalze des Triphenylmethylchlorids mit Metallchloriden beschrieben worden, die sämtlich orangegelb gefärbt sind, ohne dafs diese Färbung auf das Metallchlorid zurückgeführt werden könnte. Ein solches Doppelsalz erhielten die Vff. auch aus Triphenylmethyl-

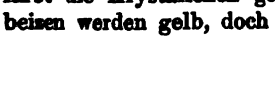
I. $(C_6H_5)_3CCl$ II.  III. 

chlorid und Zinnchlorid; es hat die Zus. $(C_6H_5)_3CCl + SnCl_4$. Die Vff. nehmen nun an, dafs das Triphenylchlormethan in zwei vielleicht desmotropen Formen

existiert, einer farblosen und einer gelb gefärbten. Die farblose Form entspricht der bisher für Triphenylchlormethan angenommenen Strukturformel (I.). Der gelben Form dagegen wird die Formel II. zugeschrieben, wonach die Verb. als Prod. der Anlagerung von HCl an Diphenylphenylenmethan (III.) erscheint. Letztere Formel ist von NORRIS u. SANDERS (Amer. Chem. J. **25**. 117) dem *sogenannten Triphenylmethyl* von GOMBERG zuerteilt worden; sie enthält ein zweiwertiges C-Atom, welches demnach basischen Charakter besitzt.

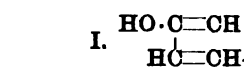
Wird reines *Parafuchsinchlorid* in konz. Schwefelsäure gelöst, so entsteht, ebenso wie bei Triphenylmethylchlorid, unter HCl-Entw. eine goldgelbe Lsg. Diese wird beim Verdünnen mit Eis erst heller gelb, dann farblos; erst wenn die freie S. durch Ammoniumcarbonat abgestumpft ist, wird die Lsg. fuchsinrot. In den beiden ersten Phasen (1. gelbe Lsg., 2. farblose Lsg.) ist der Vorgang analog demjenigen beim Verdünnen der schwefelsauren Triphenylcarbinollsg. Das Fuchsinchromophor bildet sich erst, wenn die Amidogruppen in Freiheit gesetzt werden; diese chromophore Gruppe scheint demnach nicht identisch zu sein mit der chromophoren Gruppe, welche die gelbe Farbe der schwefelsauren Fuchsin- und Triphenylcarbinollsgg. bedingt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3815—19. 23/11. [7/11.] 1901. Genf. Univ.-Lab.) PRAGER.

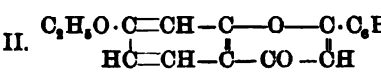
Martin Freund u. **Ludwig Mai**, *Beitrag zur Kenntnis des Artemisins.* Veranlaßt durch eine Notiz von BERTOLO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 111; C. **1901**. II. 937) teilen die Vff. mit, daß sie seit längerer Zeit ebenfalls mit dem Studium des *Artemisins*, $C_{15}H_{18}O_4$, welches neben dem Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, in den Samen von Artemisia maritima vorkommt, beschäftigt sind (vgl. Chem.-Ztg. **1898**. 203). Das Artemisin ist ein Lakton, welches durch Alkalien zu der einbasischen *Artemisinsäure*, $C_{15}H_{20}O_5$, aufgespalten wird. Das Ag-Salz, $C_{15}H_{19}O_5Ag + 2H_2O$, der letzteren fällt als weißer, aus W. krystallisiert zu erhaltender Nd. aus, wenn man 10 g Artemisin 10 Min. mit einer Lsg. von 7 g $Ba(OH)_2$ in 100 ccm W. erwärmt, die Fl. durch CO_2 von überschüssigem Baryt befreit und Silbernitrat zufügt. — Mit Jodmethyl liefert das Ag-Salz bei 100° den *Artemisinsäuremethylester*, $C_{14}H_{19}O_5 \cdot COOCH_3$; Krystalle aus Alkohol; F. 180°. — Bei der Destillation mit Zinkstaub im H-Strom ergiebt das Artemisin 35% seines Gewichts an einem *KW-stoff* $C_{12}H_{12}$ vom Kp. 264°, der von dem Dimethylnaphtalin aus Santonin verschieden, aber vielleicht mit dem *β-Dimethylnaphtalin* identisch ist, welches EMMERT u. REINGRUBER (LIEBIG's Ann. **211**. 368) aus dem Teer isoliert haben. — Pikrat, $C_{12}H_{12} \cdot C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln aus Alkohol; F. 119°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3717—19. 23/11. [29/10.] 1901. Chem. Lab. d. physikal. Vereins. Frankfurt a. M.) STELZNER.

St. v. Kostanecki und **A. Różycki**, *Über α-Äthylluteolin.* Die zur Darst. von α-Alkylchromonen von v. KOSTANECKI und LLOYD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2492; C. **1901**. II. 1013) ausgearbeitete Methode läßt sich auch für die Gewinnung von α-Alkylflavonen verwerten. Das nach DILLER u. v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1450; C. **1901**. II. 122) aus Äthylvanillinsäureäthylester und Phloracetophenontrimethyläther erhältliche 2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-äthoxybenzoylacetophenon liefert durch Kochen seiner alkoh. Lsg. mit Jodäthyl und Kali eine *C*-Äthylverbindung, das *2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-äthoxybenzoyläthylacetophenon*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$; Blättchen aus Alkohol; F. 132—133°. — Durch mehrstündiges Kochen mit HJ wird dieses β-Diketon in *α-Äthylluteolin*,  , umgewandelt; gelbliche Nadeln aus sehr verd. Alkohol; F. 286—287°; in Alkalien mit gelber Farbe ll.; konz. Schwefelsäure färbt die Kryställchen gelb, bezw. erzeugt eine schwach gelbgrüne Lsg.; Thonerdebeisen werden gelb, doch weit schwächer als vom Luteolin, angefärbt. — Tetraacetyl-

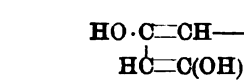
verb., $C_{15}H_8O_2(C_2H_5)(O\cdot COCH_3)_4$. Nadeln aus verd. Alkohol; F. 129—130°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3719—21. 23/11. [29/10.] 1901. Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

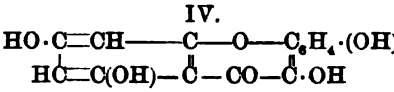
St. v. Kostanecki und **A. Różycki**, *Über das 3,3',4'-Trioxyflavon.* Die Darst. dieses Trioxyflavons war für den systematischen Ausbau der Flavongruppe von besonderem Interesse, weil dasselbe zum Fisetin in derselben Beziehung steht, wie das Chrysin zum Galangin, das Apigenin zum Kämpferol (vgl. weiter unten) und das Luteolin zum Quercetin. — Von den drei bekannten Verff. zur Synthese von Oxyflavonen führte nur das folgende zum Ziel: Resacetophenondiäthyläther, $(C_2H_5O)_2{}^{2,4}\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$, und Äthylvanillinsäureäthylester, $(CH_3O)^3(C_2H_5O)^4C_6H_3\cdot COOC_2H_5$, wurden durch metallisches Natrium zum *2,4,4'-Triäthoxy-3'-methoxybenzoylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$, kondensiert; gelbe Nadeln aus A., F. 134—135°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün. — Durch längeres Kochen mit konz.

I. 

II. 

HJ ging dieses β-Diketon in *3,3',4'-Trioxyflavon* (I.) über; gelbliche, beim Erhitzen verwitternde Nadeln aus sehr verd. A.; gelbliche Krystallkrusten aus Eg., F. 326 bis 327°; in Natronlauge mit gelber Farbe ll.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün; beim Eintragen in konz. Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb und geben eine grünlichgelbe, schwach grünlich fluoreszierende Lsg.; mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird lichtgelb angefärbt. — Triacetylverb., $C_{15}H_7O_2(O\cdot COCH_3)_3$; Nadeln aus ziemlich viel A., F. 209—210°. — Aus Benzoësäureäthylester und Resacetophenondiäthyläther liefs sich mittels Na das *2,4-Diäthoxybenzoylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, gewinnen; gelbliche Nadeln aus A., F. 120—121°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot; ging durch zweistündiges Kochen mit HJ in *3-Äthoxyflavon* (II.; EMILEWICZ, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 696; C. **98**. I. 1185) über. — Durch Kochen des *Kämpferids* (III.; HERNSTEIN, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch.

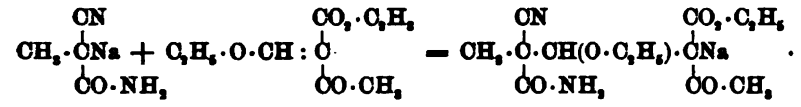
III. 

IV. 

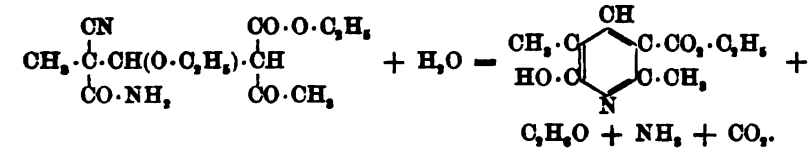
chem. Ges. **32**. 318; C. **99**. I. 745) mit starkem HJ entsteht *Kämpferol* (IV.); gelbliche, voluminöse Nädelchen mit $1H_2O$ aus A., F. 271°; die gelbliche Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert nach einiger Zeit blau. — Tetraacetylverb., $C_{15}H_6O_2(O\cdot COCH_3)_4$. Prismatische Nadeln aus A., F. 181°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3721 bis 3727. 23/11. [29/10.] 1901. Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

J. T. Hewitt, *Zur Kenntnis der Oxoniumsalze.* Durch die Publikation von WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3300; C. **1901**. II. 1166) über Darst. u. Eigenschaften von Carboxoniumsalzen sieht sich der Vf. veranlafst, daran zu erinnern, dafs er bei seiner Besprechung der Beziehungen zwischen Konstitution und Fluoreszenz (Z. physik. Ch. **34**. 1; C. **1900**. II. 308), speziell des Zusammenhanges zwischen Tautomerie und Fluoreszenz, die B. von Oxoniumsalzen bereits angenommen hat. — Zur Erklärung der Fluoreszenz schwefelsaurer Xanthydrollsgg. hat er l. c. darauf hingewiesen, dafs der Sauerstoff unter Umständen basisch und vierwertig sein kann, u. das *Xanthydrolsulfat*, $C_6H_4\ll^{O(SO_4H)}_{CH}\gg C_6H_4$, formuliert. Diesem Sulfat ist das Pikrat $C_{13}H_9O\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ analog, das sich aus A. in glänzenden, dunkelgrünen Krystallen abscheidet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3819—22. 23/11. [10/11.] 1901. East London Technical College.) STELZNER.

G. Errera, *Untersuchungen über gemischte Methenylverbindungen. IV. Synthese des α-β'-Lutidins.* Die Rk. zwischen Äthoxymethylenacetessigester und Methylcyanacetamid verläuft anders als bei den früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2776. 2792; **33**. 2969) untersuchten ähnlichen Verbb. An Stelle der Abspaltung von A. u. der B. einer gemischten Methenylverb. findet Addition der Komponenten statt im Sinne der Gleichung:



Durch vorsichtiges Versetzen des erhaltenen Körpers mit Natriumhydrat läßt sich die Carboxäthylgruppe verseifen und die entsprechende S. darstellen. Beim Kochen mit Salzsäure bildet sich unter Ringschluß der α'-Oxy-α-β'-dimethylpyridin-β-carbonsäureester:

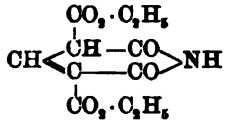


Durch Erhitzen des Esters oder der entsprechenden S. mit Salzsäure im Rohr erhält man das α'-Oxy-α-β'-lutidin. Dieses kann man durch Dest. mit Zinkstaub zu α-β'-Lutidin reduzieren.

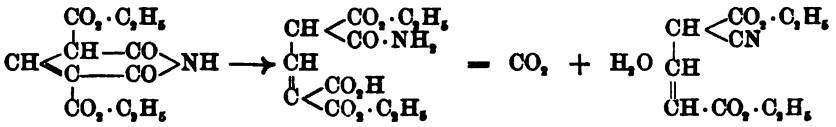
Hexan-2-on-4-äthoxyl-5-cyan-5-carbonamid-3-carbonsäureäthylester, $CH_3 \cdot C(CN)(CO \cdot NH_2) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln aus W., F. 202 bis 203°; mäßig l. in h. W., ll. in A., fast unl. in Bzl. Die Na-Verb. ist in W. und A. ll. Wird der Ester mit der äquimolekularen Menge NaOH in wss. Lsg. gekocht, so entsteht die *Hexanonäthoxylcyancarbonamidocarbonsäure*, $C_{11}H_{16}O_5N_2$. Diese kryst. aus W. in weißen, bei 256° schm. Krystallen, die auch in kochendem A. kaum l. sind u. sich weder beim Kochen mit W., noch beim Erhitzen bis 170° verändern. — *α'-Oxy-α-β'-dimethylpyridin-β-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}O_3N$. Nadeln aus A. F. 216—217°. Wl. in W., A., Bzl., sehr beständig gegen SS. Beim Kochen mit Alkalilauge entsteht die *α'-Oxy-α-β'-dimethylpyridin-β-carbonsäure*, $C_8H_9O_3N$, die aus konz. Essigsäure in Nadeln krystallisiert. Bei raschem Erhitzen schm. die S. bei 300—305° unter Zers. Beim Erhitzen der S. oder des Esters mit Salzsäure (D. 1,1) auf 150° entsteht glatt *α'-Oxy-α-β'-dimethylpyridin*, C_7H_9ON. Dasselbe krystallisiert mit $^1/_2 H_2O$ in monoklinen Krystallen. Es schm. bei 138—139°, ist ll. in W. u. A. Eisenchlorid färbt die Lsg. violettrot. Das K-Salz, $K \cdot C_7H_9ON + 5^1/_2 H_2O$, krystallisiert in Blättchen. — *β-Brom-α'-oxy-α-β'-lutidin*, C_7H_8ONBr. B. Aus Oxylutidin und Brom in essigsaurer Lsg. Nadeln aus A. F. 218—219°. — *α-β'-Lutidin*, C_7H_9N. B. Durch Dest. von Oxylutidin mit der 10-fachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrome. Kp. 159—160°. Mischbar mit A. u. Ä.; ll. in k. W., weniger l. in w. W. Bildet mit $HgCl_2$ zwei Doppelsalze: $C_7H_9N \cdot HCl + 6HgCl_2$ (Prismen, F. 197°) u. $2C_7H_9N \cdot HCl + 5HgCl_2$ (Nadeln, die sich in warmer Sublimatlsg. in das erstere Salz verwandeln). Pikrat, $C_7H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F. 165,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3691—3700. 23/11. [August] 1901. Messina. Univ.-Lab.) PRAGER.

G. Errera, *Zur Desmotropiefrage in der Pyridinreihe.* Durch Einw. von Ammoniak auf Äthoxycumalindicarbonsäureester erhielt GUTHZEIT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2795) eine Verb., die er als Imid des Dicarboxylglutakonsäureesters oder

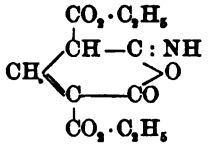
als Ketoderivat eines Tetrahydropyridins (s. nebenstehende Formel) auffaßt. Die



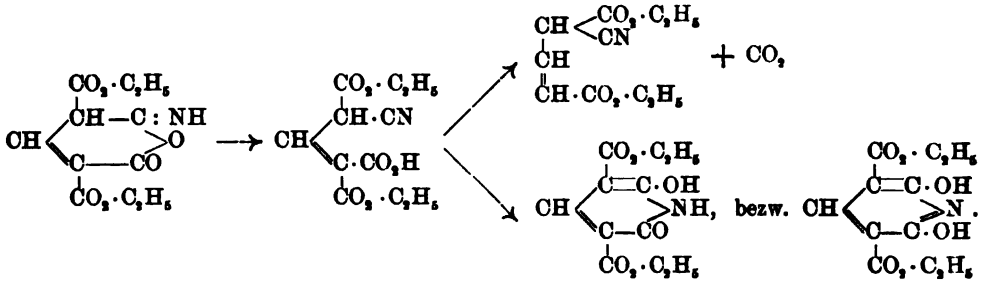
Verb. lagert sich beim Schmelzen oder beim Erhitzen in alkoh. Lsg. in ein Isomeres um, das mit $FeCl_3$ Rotfärbung zeigt, und diese Isomerisation wird von GUTHZEIT auf Wanderung eines H-Atoms im Sinne der beiden Atomgruppen $:CH\cdot CO \longrightarrow :C:C(OH)$ zurückgeführt. Demnach wäre es gelungen, von Körpern, die tautomer reagieren sollten, beide Formen als wohlcharakterisierte Individuen zu gewinnen. Gegen diese Auffassung GUTHZEIT's sprechen folgende zwei Umstände: 1. Während das sogen. Imid sich leicht in das Ketooxydihydropyridinderivat verwandeln läßt, ist die entgegengesetzte Umlagerung nicht zu bewerkstelligen. 2. Wird das Imid in wss. Alkalilauge gelöst und dann mit Salzsäure gefällt, so entsteht unter CO_2-Entwickelung Cyanglutakonsäureester, nach GUTHZEIT im Sinne des Schemas:



Hierbei wäre aber die B. der Cyangruppe unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ein analogieloser Vorgang. Der Vf. hat nun Verbb. (s. das folgende Ref.) erhalten, welche sich den von GUTHZEIT dargestellten sehr ähnlich verhalten, u. welche zu einer veränderten Auffassung des Isomerisationsvorganges geführt haben. Danach ist das GUTHZEIT'sche Imid als Isoimid oder Hydrocumalinderivat anzusehen (s. nebenstehende Formel). Sowohl die Einw. der Alkalien, als die Isomerisation durch Wärme sind dann



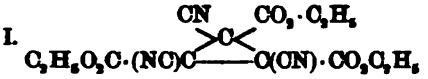
so zu deuten, daß sich der Hydrocumalinring spaltet, und die entstehende offene Kette sich entweder weiter umsetzt oder, um den Pyridin-, bezw. Hydropyridinring zu bilden, wieder schließt:

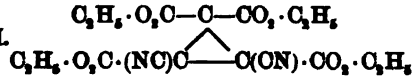


Bei dieser Auffassung werden die vorliegenden Erscheinungen mit denjenigen in Zusammenhang gebracht, welche HOOGEWERFF und VAN DORP in ihren Unterss. über die Isoimide beobachtet haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3700—4. 23/11. [August.] 1901. Messina. Univ.-Lab.) PRAGER.

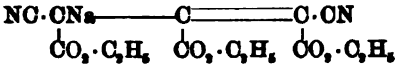
G. Errera u. **F. Perciabosco**, *Wirkung der Halogene, sowie des Bromcyanessigesters auf Natriumcyanessigester.* Die Vff. haben in einer vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2976; C. **1900**. II. 1202) bereits dargethan, daß die bei der Einw. von Jod oder Brom oder Bromcyanessigester auf eine äth. Lsg. von Natriumcyanessigester entstehende u. von THORPE u. YOUNG (J. Chem. Soc. London

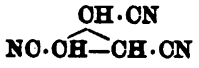
77. 930; C. 1900. II. 38) für Dicyanbernsteinsäureester gehaltene Substanz in Wirklichkeit *Tricyantrimethylentricarbonsäureester* (I.) ist. Außer diesem Körper bilden

I. 

II. 

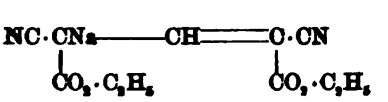
sich bei der erwähnten Rk. *Dicyantrimethylentetracarbonsäureester* (II.) u. *Natriumdicyanakonitsäureester* (III.). Betreffs der Isolierung dieser Verbb. sei auf das Original verwiesen, und es seien hier nur die von den Vff. beobachteten Umwandlungen der erwähnten Reaktionsprodd. angeführt.

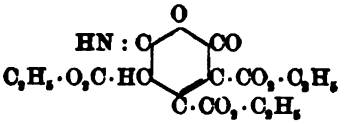
III. 

IV. 

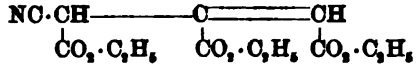
Der Tricyantrimethylentricarbonsäureester und der Dicyantrimethylentetracarbonsäureester werden durch kochendes Barytwasser zu *Trimethylentetracarbonsäure* verseift. Durch vorsichtige Behandlung des Tricyanesters mit Barytwasser erhält man andere Prodd., unter denen nur das *Tricyantrimethylen* (IV.) mit genügender Sicherheit erkannt wurde.

Der Natriumdicyanakonitsäureester wird bei längerem Kochen mit W. unter teilweiser Verseifung und CO_2-Abspaltung in *Natriumdicyanglutakonsäureester* (V.) umgewandelt. Durch Säuren kann aus der erstgenannten Na-Verb. der freie *Di-*

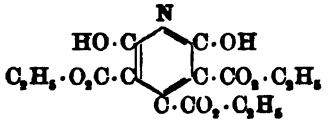
V. 

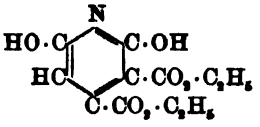
VI. 

cyanakonitsäureester erhalten werden; findet aber die Einw. der S. in sehr verd. Lg. statt, so entsteht eine neue Substanz, welche aus den im vorstehenden Referat mitgeteilten Gründen von den Vff. als *Isoimidodicarboxylakonitsäureester* (VI.) angesehen wird. Dieses Isoimid ist ein sehr reaktionsfähiger Körper. Löst man ihn in Alkalien und fällt die Lg. mit SS., so scheidet sich unter CO_2-Entw. *Cyanakonitsäureester* (VII.) aus. Kocht man das Isoimid mit Alkohol, so lagert es sich in *Dioxy-β-carbo-*

VII. 

cinchomeronsäureester (VIII.) um. Kocht man das Isoimid mit Salzsäure, so scheidet sich aus der zunächst entstehenden Lösung *Dioxycinchomeronsäureester* (IX.) aus, während sich in den Mutterlaugen Citrazinsäure vorfindet.

VIII. 

IX. 

Natriumdicyanakonitsäureester, $C_{14}H_{15}O_6N_2 \cdot Na$. Gelbe monokline Krystalle. F. 245° (unter Zers.). Enthält vermutlich $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. — *Dicyanakonitsäureester*, $C_{14}H_{16}O_6N_2$. Wl. in W., leichter in A. und Bzl. F. 145—146°. Ll. in Alkalien. — *Isoimidodicarboxylakonitsäureester*, $C_{14}H_{17}O_6N + H_2O$. Nadeln. F. 70°. Das Krystallwasser entweicht im Vakuum über Schwefelsäure, wobei die Verb. glasartige Beschaffenheit annimmt. Unl. in k. W. und in Alkalicarbonatlsgg. Ll. in A., weniger in Bzl., swl. in Lg. — *Cyanakonitsäureester*, $C_{12}H_{17}O_6N$, läßt sich auch im Vakuum nicht unzers. destillieren. Ll. in Basen, schwer und unvollständig l. in Carbonaten. — *Dioxy-β-carbocinchomeronsäureester*, *2-Keto-6-oxy-$\Delta^{3,5}$-dihydropyridin-*

tricarbonsäureester, $C_{14}H_{17}O_6N$. Nadeln aus Bzl. + PAe. F. 137°. Unl. in PAe. Wird durch $FeCl_3$ rötlich gefärbt. — *Dioxycinchomeronsäurediäthylester*, $C_{11}H_{13}O_6N$. Blättchen aus A. F. 157°. Wirft man ein Körnchen der Substanz in heiße $NaNO_2$-Lg., so färbt sich die Fl. blau (Citrazinsäurerk.). — *Dioxycinchomeronsäuremonäthylester*, $C_9H_9O_6N$. B. Beim Kochen von Dioxy-β-carbocinchomeronsäureester mit 2 Mol. NaOH. Nadeln. Zers. sich bei 215°; swl. in W. u. A., unl. in Bzl. Wird von Alkalicarbonaten unter CO_2-Entw. gelöst. Giebt die Citrazinsäurerk. — *Tricyantrimethylen*, $C_6H_3N_3$. Blättchen aus Alkohol. F. 188—189° nach vorherigem Sintern. Wl. in W., leichter in A. — *Dicyantrimethylentetracarbonsäureester*, $C_{17}H_{20}O_8N_2$. Trikline Krystalle. Unl. in W. u. Lg., sonst ll. Beim Kochen mit Barywasser entsteht Trimethylentetracarbonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3704—17. 23/11. [August] 1901. Messina. Univ.-Lab.) PRAGER.

H. A. D. Jowett, *Die Konstitution des Pilocarpins. Teil III.* (Vgl. J. Chem. Soc. London **77**. 851; **79**. 580; C. **1900**. II. 113. 482; **1901**. I. 1058. 1230.) Die nähere Unters. der Oxydationsprodd. des Isopilocarpins mittels $KMnO_4$ ergab, daß neben Essig- und Pilopinsäure kleine Mengen von Propionsäure und einer neuen, *Homopilopinsäure* genannten S. der Zus. $C_8H_{12}O_4$ gebildet werden. Die für Pilopinsäure angenommene Formel $C_7H_{10}O_4$ wurde durch Analyse verschiedener Derivate und die Molekulargewichtsbestimmung des Methylesters bestätigt.

Pilopinsäure, $C_7H_{10}O_4$, F. 104° (korr.), $[\alpha]_D^{16} = +36{,}1°$ in wss. Lg. In Ggw. eines Überschusses von Alkali ist $[\alpha]_D^{17} = +3{,}2°$. Ba-Salz, $Ba(C_7H_9O_4)_2$, mikrokrystallinisches Pulver, ll. in W. *Methylester*, Kp_{16}. 155—160°, Kp_{757}. 275°. *Anilid*, $C_7H_9O_3NH \cdot C_6H_5$, weiße, flache Platten, F. 110°. *Saures Strychninsalz*, $C_{21}H_{22}O_2 \cdot N_2(C_7H_{10}O_4)_2$, F. 120°, ll. in W. und A., wl. in Ä. — *Hydroxysäure*, $C_7H_{12}O_5$, Ba-Salz, $C_7H_{10}O_5Ba + H_2O$, mikrokrystallinisches Pulver, ll. in W., $[\alpha]_D^{15} = +6{,}1°$. *Diamid*, $C_7H_{14}O_3N_2$, aus NH_3 und Pilopinsäureäthylester, nadelförmige Krystalle, F. 160°, in W. und A. wl. in der Kälte, ll. in der Wärme. — *Homopilopinsäure*, $C_8H_{12}O_4$, Kp_{20}. 235—237°, $[\alpha]_D^{21} = +45{,}4°$, in Ggw. eines Alkaliüberschusses $[\alpha]_D^{21} = +5{,}9°$. Die S ist eine monobasische Laktonsäure. Ba-Salz, $Ba(C_8H_{11}O_4)_2$, sehr hygroskopisch. *Äthylester*, Kp_{10}. 210°. *Hydroxysäure*, $C_8H_{14}O_5$. Ba-Salz, $C_8H_{12}O_5 \cdot Ba + H_2O$, mikrokrystallin., luftbeständiges Pulver. *Diamid*, $C_8H_{16}O_3N_2$, gut ausgebildete Prismen, F. 208°, zl. in h. W., wl. in k. W. u. h. u. k. A.

Vf. weist ferner nach, daß die Piluvinsäure von PINNER und KOHLHAMMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 727; C. **1901**. I. 954) möglicherweise eine Mischung von Homopilopinsäure mit etwas Pilopinsäure ist. Durch Wiederholung der früheren Experimente über die Bromierung des Pilopinsäureäthylesters, welche zur B. von Isobuttersäure führten, wurde gezeigt, daß diese S. das Prod. einer sekundären Rk. ist, und daß die früher gegebene Formel (J. Chem. Soc. **77**. 851; C. **1900**. II. 483) verlassen werden muß. Pilopinsäure wird durch HJ nicht leicht angegriffen, da beim Erhitzen auf 210° keine Veränderung eintritt.

Beim Schmelzen mit KOH bei hoher Temperatur liefert Pilopinsäure nur Normalbuttersäure; bei niedrigerer Temperatur bleibt der größte Teil der S. unverändert, daneben entsteht in kleiner Menge eine krystallinische, isomere, ungesättigte S. vom F. 190°. — Homopilopinsäure liefert beim Schmelzen mit KOH bei mittlerer Temperatur α-Äthyltricarballylsäure, $C_8H_{12}O_6$.

Aus den erhaltenen Resultaten lassen sich für Pilopinsäure (I.) u. Homopilopinsäure (II.) folgende Formeln ableiten:

I. $C_2H_5 \cdot CH(COO \cdot CH_2) - CH \cdot COOH$ II. $C_2H_5 \cdot CH(CO.O.CH_2) - CH \cdot CH_2 \cdot COOH$

(Proceedings Chem. Soc. **17**. 198—99. 16/11. [7/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

H. A. D. Jowett, *Eine neue Synthese der α-Äthyltricarballylsäure.* Die Synthese der *α-Äthyltricarballylsäure*, $COOH \cdot C(C_2H_5)H \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, wurde auf folgendem Wege bewerkstelligt. Zunächst wurde durch Kondensation von α-Brombuttersäureäthylester mit dem Na-Derivat des Cyanessigsäureäthylesters *β-Äthylcyanobernsteinsäureäthylester*, $COOC_2H_5 \cdot C(CN)H \cdot CH(C_2H_5)(COOC_2H_5)$, dargestellt. Fl., Kp_{20}. 167—168°, D_{18}^{18}. 1,0647. Die Na-Verb. dieses Esters wurde mit Bromessigsäureäthylester nach der Gleichung:

$$CH_2Br \cdot COOC_2H_5 + COOC_2H_5 \cdot C(CN)Na \cdot CH(C_2H_5)COOC_2H_5 = COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(COOC_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5 + NaBr$$

zu *α-Äthyl-β-cyanotricarballylsäureäthylester*, $COOC_2H_5 \cdot C(C_2H_5)H \cdot C(CN)(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, kondensiert, einer Fl. vom Kp_{21}. 208°, D_{18}^{18}. 1,0972. Dieser Ester wurde mit H_2SO_4 hydrolysiert u. aus der resultierenden S. durch Erhitzen auf 180° **α-Äthyltricarballylsäure** erhalten.

Von letzterer S. wurden folgende Derivate dargestellt: Ba-Salz, $Ba_3(C_9H_9O_6)_2 + 7H_2O$, krystallinisch, in k. W. leichter l. als in h. Verliert bei 180° nur 6 Mol. Krystallwasser. Ca-Salz, $Ca_3(C_9H_9O_6)_2 + 9H_2O$, ist sehr charakteristisch, da seine wss. Lsg. beim Erhitzen auf 100° eine feste Gallerte bildet, welche sich beim Abkühlen wieder verflüssigt. Cu-Salz, $Cu_3(C_9H_9O_6)_2 + 5H_2O$, grünlichblaues Pulver. *Triäthylester*, farblose, klare Fl., Kp. 170—175° bei 16 mm Druck. Die *Anhydrosäure*, $C_9H_{10}O_5$, konnte nur in amorphem Zustand erhalten werden; mit Anilin liefert sie eine amorphe Verbindung. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 199—200. 16/11. [7/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

Everhart Percy Harding, *Die Reduktion von 2,4,5-Trimethylbenzalazin in alkalischer Lösung und die Darstellung einiger Derivate der Reduktionsprodukte.* (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 829—42. — C. **1900**. II. 674.) FAHRENHORST.

A. Katzenellenbogen, *Über p-Tolylpyridazin und einige seiner Derivate.* Nach dem von GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 395; C. **99**. I. 741) beschriebenen Verf. hat Vf. p-Tolylpyridazin dargestellt und die durch Nitrierung, Oxydation, Methylierung und Hydrierung aus demselben erhältlichen Produkte untersucht.

3-p-Tolylpyridazinon, $C_7H_7 \cdot C<^{CH_2-CH_2}_{N-NH}>CO$. B. p-Tolylpropionsäure und Hydrazinsulfat werden in n. Natron gel. und 1½ Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Prismen mit dachförmigen Endflächen (aus A.), F. 155—156°. L. in Eg., A. u. Ä., wl. in k. W. — Bei der Einw. von Br auf eine 100° warme, eisessigsaure Lsg. des 3-p-Tolylpyridazinons entsteht *3-p-Tolylpyridazon*, $C_7H_7 \cdot C<^{CH=CH}_{N-NH}>CO$. Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus Eg.), F. 225°, unl. in NH_3, l. in verd. Alkalien, wird durch überschüssiges Alkali als Alkalisalz wieder ausgeschieden. Ll. in Eg., l. in Ä., A., Bzl., wl. in W. — Durch Methylierung mittels CH_3J und CH_3ONa geht das p-Tolylpyridazon in *1-Methyl-3-p-tolylpyridazon*, $C_7H_7 \cdot C<^{CH=CH}_{N \cdot N(CH_3)}>CO$, über. Farblose Nadeln, F. 125°. Wl. in W., ll in A., Ä., Eg., Bzl., unl. in Säuren. — Analog entsteht *1-Äthyl-3-p-tolylpyridazon*, $C_{13}H_{14}N_2O$. Farblose Nadeln (aus Lg.), F. 96—97°, wl. in W., ll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln. — *6-Chlor-3-p-tolylpyridazin*, $C_7H_7 \cdot C<^{CH=CH}_{N-N}>CCl$. B. Durch Erwärmen von p-Tolylpyridazon mit $POCl_3$. Spitz zulaufende Prismen, F. 153°, sublimiert bei 90—100° in stark lichtbrechenden Prismen. L. in starker HCl. — Wird die Chlorverb. in methylalkoholischer Lösung mit Na behandelt, so entsteht *6-Methoxy-3-p-tolylpyridazin*,

$C_7H_7 \cdot C<\begin{matrix}CH=CH\\N\text{——}N\end{matrix}>C(OCH_3)$. Viereckige, silberglänsende Tafeln, F. 114—115°. L. in A., Ä., Lg., unl. in W. Ist im Gegensatz zum isomeren Methyl-p-tolylpyridazon ausgesprochen basisch. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{12}N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbe, mkr. Krystalle, Zersetzungspunkt 177—179°. — Das auf analoge Weise erhaltene *6-Äthoxy-3-p-tolylpyridazin*, $C_7H_7 \cdot C<\begin{matrix}CH=CH\\N\text{——}N\end{matrix}>C(OC_2H_5)$, bildet grofse, derbe Nadeln (aus A.), F. 106°, ll. in A., Ä., Lg., swl. in W. — Pikrat, $C_{12}H_{14}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$, feine, citronengelbe Nadeln (aus A.), F. 118°, wl. in W. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{14}N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbes Krystallpulver, F. 146° (unter Zers.), l. in A. und W. — Au-Salz, $C_{12}H_{14}N_2O \cdot HAuCl_4$, mkr. Krystalle, F. 150—151°, ll. in A., l. in W. — Bichromat, $(C_{12}H_{14}N_2O)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Orangerotes, krystallin. Pulver, erweicht bei 65°, ist bei 106° zum gröfsten Teil geschmolzen und zersetzt sich bei 125°. — Durch Erwärmen der Chlorverb. mit Phenol u. Na wird *6-Phenoxy-3-p-tolylpyridazin*, $C_4H_2N_2(C_7H_7)OC_6H_5$, gebildet. Lange, weifse Nadeln, F. 135°, wl. in W., ll. in A., Ä., Eg., Bzl. Wird nur von h. Mineralsäuren aufgenommen. — Wird Chlor-p-tolylpyridazin mit rotem P und Jodwasserstoffsäure (Kp. 127°) 1½ Stde. lang am Rückflufskühler gekocht, so entsteht *6-Jod-3-p-tolylpyridazin*, $C_{11}H_9N_2J$. Farblose, mkr. Prismen, F. 188°, unl. in W., ll. in h. A., Eg., l. in Lg. — Durch 7-stündiges Kochen des gleichen Gemisches aus Chlorbase, rotem P und HJ wird 3-p-Tolylpyridazin, $C_7H_7 \cdot C<\begin{matrix}CH=CH\\N\text{——}N\end{matrix}>CH$, gebildet. Fällt auf Zusatz von NH_3 zu dem wss. Auszug des Reaktionsgemisches aus. Farblose, silberglänsende, ziemlich grofse Tafeln (aus W.), F. 106—107°. Ll. in A., Ä., Eg., Chlf., Bzl., wl. in Lg. und W. Sublimiert bei ca. 90° in langen, derben Stäbchen. — Pikrat, $C_{11}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Prismen (aus A.), F. 151°, schwerer l. in A., als in W. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbes Krystallpulver, Zersetzungspunkt 125°, wl. in A. und W. — Au-Salz, $C_{11}H_{10}N_2 \cdot HAuCl_4$, hellgelbes Krystallpulver, ll. in A., wl. in W., F. 198° (unscharf). — *Nitro-3-p-tolylpyridazin*, $NO_2 \cdot C_7H_6 \cdot C_4H_2N_2$. B. 3 g Tolylpyridazin werden unter Kühlung in ein Gemisch von 12 ccm konz. H_2SO_4 und 2,1 g KNO_3 eingetragen. Das Reaktionsprod. wird in W. gegossen u. durch überschüssiges NH_3 gefällt. Feine, farblose Nadeln (aus W.), F. 133°, ll. in A., wl. in W. — Pikrat, $C_{11}H_9N_3(NO_2) \cdot C_6H_3N_3O_7$. Citronengelbe, flache Prismen, F. 184° (unscharf). — Pt-Salz, $(C_{11}H_9N_3 \cdot NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, goldgelbes Krystallpulver, wl. in W., F. 258° (unter Zers.). — Au-Salz, $C_{11}H_9N_3(NO_2) \cdot HAuCl_4$. Hellgelbe, feine Stäbchen, F. 211—212°. — Bei der Reduktion mittels $SnCl_2$ u. HCl geht die Nitrobase in *Amido-3-p-tolylpyridazin*, $NH_2 \cdot C_7H_6 \cdot C_4H_2N_2$, über. Braungelbe, gezahnte Blättchen (aus A.), F. 142—143°. — Pikrat, F. 170—171° (unscharf). — Pt-Salz, Stäbchen (aus A.). Schmilzt bei 260° noch nicht. — Durch Behandlung der Amidobase mit $NaNO_2$ u. H_2SO_4 wird *Oxy-3-p-tolylpyridazin*, $OH \cdot C_7H_6 \cdot C_4H_2N_2$, gebildet. Prismatische Stäbchen (aus A.), F. 210—211°. L. in starken SS. u. fixen Alkalien. — Hydrochlorat, farblose Nadeln; Bichromat, orangegelbe, viereckige Kryställchen; Pt-Salz, $(C_{11}H_9N_2 \cdot OH)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangegelbe, zugespitzte Stäbchen (aus konz. HCl). Ll. in h. W., A., Eg., F. 175° (unter Aufschäumen). — In üblicher Weise kann das *Benzoylamido-3-p-tolylpyridazin*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_7H_6 \cdot C_4H_2N_2$, erhalten werden. Stäbchen (aus verd. A.), F. 178—179°. — Wird p-Tolylpyridazin in alkal.-wss. Lg. mit $KMnO_4$ oxydiert, so entsteht *Pyridazyl-3-p-benzoësäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot C_4H_2N_2$. Feine Nädelchen (aus absol. A.). Ll. in Eg., l. in Ä., Lg., Essigester, swl. in W. Schm. bei 270° noch nicht. — Ag-Salz, $C_{11}H_7N_2O_2Ag$, weifser, voluminöser Nd. — Mit CH_3J vereinigt sich das p-Tolylpyridazin bei gewöhnlicher Temperatur zu einem *Jodmethylat*, $C_{11}H_{10}N_2 \cdot CH_3J$. Gelbe, glänzende Prismen, F. 182—183°, ll. in A. und Eg., unl. in Ä., Bzl., Lg. — Pikrat, $C_{11}H_{10}N_2CH_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, entsteht durch Einw. von Natriumpikrat auf die wss. Lsg. des Jodids. Citronengelbe Prismen,

F. 183—184°, ll. in A. und W. — Chloroplatinat, $(C_{11}H_{16}N_2 \cdot CH_2Cl)_2PtCl_4$, orangegelbes Pulver, Zersetzungspunkt 214—215°, wl. in W. und A. — Durch Behandlung von p-Tolylpyridazin mit Na in absol. alkoh. Lsg. wurde ein öliges Reaktionsprod. erhalten. Dasselbe lieferte beim Übersättigen mit verd. HNO_3 das *Nitrat des 3-p-Tolylhexahydropyridazins*, $C_7H_7.CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH---NH\end{matrix}>CH_2 \cdot HNO_3$. Farblose Prismen (aus W.), F. 186°, all. in A. — Pikrat, $C_{11}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbgrüne Rhomboeder (aus A.), F. 167—168° (unter Zers.). — Goldchloridlsg. wird durch die Hexahydrobase reduziert. — Aus der salpetersauren Mutterlauge des Nitrats wird durch überschüssiges Alkali ein dunkelrotes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl von fettaminartigem Geruch abgeschieden. Von krystallisierten Salzen dieser Verb. konnte nur ein *Pikrat* erhalten werden. Dasselbe ist ll. in Eg., A., Essigester, Bal., Chlf., wl. in W., swl. in Lg. Die Analysenzahlen entsprechen der Formel $C_{17}H_{19}N_5O_7$, so daß der zu Grunde liegenden Basis die Formel $C_{11}H_{15}N$ zukommt. Diese Basis ist stickstoffärmer, als die ursprüngliche Basis. Bei der Reduktion geht der sechsgliederige Pyridazinring unter Abspaltung von NH_3 in den fünfgliederigen Pyrrolidinring über, und die erhaltene Basis ist *p-Tolylpyrrolidin:*

$$CH_3C_6H_4 \cdot C<\begin{matrix}CH=CH\\N---N\end{matrix}>CH + 8H = CH_3C_6H_4 \cdot C<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-CH_2\end{matrix} + NH_3.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3828—39. 23/11. [12/11.] 1901. I. Berliner Univ.-Lab.)
ALEXANDER.

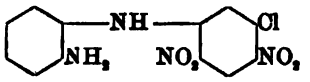
Emil Fischer u. Georg Roeder, *Synthese des Uracils, Thymins und Phenyluracils* (vgl. Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. 268; C. **1901**. I. 887). *Hydrouracil* (I) erhielten die Vff. durch einstündiges Erhitzen von Harnstoff mit Acrylsäure auf 210—220°. Mit Brom in Eg. bei 100° ging es in ein *Bromhydrouracil* über; körniges Pulver aus 5 Teilen h. W. oder 10 Teilen h. A.; unl. in Ä., KW-stoffen; liefert bei der Einw. von Alkalien, neben ll. Prodd., nur wenig Uracil; durch Erwärmen mit Bleioxyd + W. entstand aus dem Bromkörper eine Verb. $C_4H_6O_3N_2$, welche ein *Oxyhydrouracil* zu sein scheint; flache, meist zu Drusen verwachsene Nadeln aus 12 Tln. h. W.; schm., rasch erhitzt, gegen 228° (korr.) unter Zers. — Durch 1½-stündiges Erhitzen der Bromverb. mit Pyridin gelang es dagegen, 40% der Theorie an *Uracil* (II.) zu erhalten; meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen aus W., die sich beim raschen Erhitzen gegen 280° bräunen und unter starker Gasentw. gegen 335° schm.; der Vermutung ASCOLI's (Ztschr. physiol. Ch. **31**. 161; C. **1901**. I. 127) entsprechend, erwies sich die von KOSSEL und NEUMANN aus Hefenukleïnsäure dargestellte, dem Thymin sehr ähnliche Verb. $C_4H_4O_2N_2$ als identisch mit Uracil. — Durch einstündiges Erhitzen von Zimmtsäure mit Harnstoff auf 240—250° entsteht, neben einem in 10%iger Natronlauge unl., in 50%iger Essigsäure ll. Körper, *4-Phenylhydrouracil* (III.); prismatische, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A.; F. 202—203° (korr.); wl. in k. W., A.; l. in ca. 25 Tln. h. W., bezw. 20 Tln. sd. A.; kl. in Ä., KW-stoffen; ll. in verd. Alkalien, kons. SS. — Liefert mit Brom in Eg. bei 100° ein *4-Phenylbromhydrouracil*, $C_{10}H_9O_2N_2Br$; beiderseits zugespitzte, meist zu Kugelsternen vereinigte Nadeln aus 50%iger Essigsäure; schm. gegen 214° (korr.) unter Entw. von HBr. — Behufs Umwandlung in *4-Phenyluracil* (IV.) kann man den Bromkörper mit Natronlauge erwärmen oder für sich,

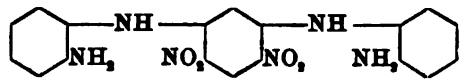
I. $\begin{matrix}NH-CO\\CO\ \ CH_2\\NH-CH_2\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}NH-CO\\CO\ \ CH\\NH-CH\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}NH-CO\\CO\ \ CH_2\\NH-CH \cdot C_6H_5\end{matrix}$ IV. $\begin{matrix}NH-CO\\CO\ \ CH\\NH-C \cdot C_6H_5\end{matrix}$

anfangs bis zum Schmelzen, später auf 240—250°, erhitzen; mkr. Nadeln aus 50%ig. Essigsäure oder A.; F. 267° unter Zers.; l. in ca. 100 Tln. sd. W., bezw. 35 Tln. sd.

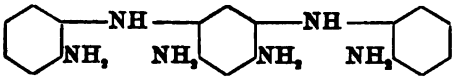
A.; kl. in Ä., KW-stoffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3751—63. 23/11. [29/10.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

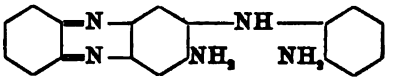
R. Nietzki u. **Josef Slaboszewicz**, *Über eine neue Synthese der Fluorindine.* Das symmetrische Dichlordinitrobenzol tauscht bei der Einw. auf o-Phenylendiamin nacheinander je ein Chloratom gegen den Rest des o-Phenylendiamins aus; kocht man die beiden Körper in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat, so entsteht *Amidodinitrochlordiphenylamin* (Formel I.); suspendiert man die Körper dagegen in der sieben- bis achtfachen Menge Amylalkohols, fügt die berechnete Menge Natriumacetat in konz. wss. Lsg. hinzu und kocht dann 8 Stunden am Rückflußkühler, so erhält man *Diamidodiphenyldinitro-m-phenylendiamin* (Formel II.) Dieses wird durch

I. 

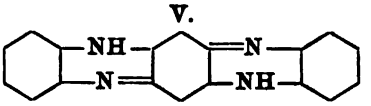
II. 

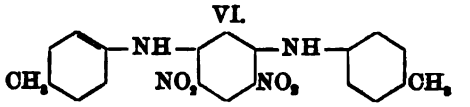
Zinnchlorür u. Salzsäure zu *Diamidodiphenyltetraamidobenzol* (Formel III.) reduziert. Diese Base geht bei Oxydation an der Luft oder bei Zusatz eines Oxydationsmittels zur Lsg. der Salze in *o-Amidophenyldiamidophenazin* (Formel IV.) über. Dieser

III. 

IV. 

rote Farbstoff zeigt ein Verhalten, welches an die Umwandlung der Indamine in Eurhodine erinnert. Erhitzt man die saure Lösung längere Zeit zum Kochen, so tritt Blaufärbung ein, und es entsteht, besonders beim Durchleiten von Luft, unter Ammoniakabspaltung das *Phenofluorindin* (Formel V.) von FISCHER und HEPP.

V. 

VI. 

Amidodinitrochlordiphenylamin, $C_{12}H_9O_4N_4Cl$. Orangegelbe Krystalle. F. 232°. Wl. in A. — *Diamidodiphenyldinitro-m-phenylendiamin*, $C_{18}H_{16}O_4N_6$. Gelbe Blättchen aus Xylol. F. 253°. Wl. in Eg. u. Xylol, fast unl. in A. u. Bzl. — *Diamidodiphenyltetraamidobenzol*, $C_{18}H_{20}N_6$, oxydiert sich leicht an der Luft. Das Chlorhydrat hat die Zus. $C_{18}H_{20}N_6 \cdot 4HCl$, das Zinkdoppelsalz die Zus. $(C_{18}H_{20}N_6 \cdot 4HCl)_2 \cdot ZnCl_2$. — *Amidophenyldiamidophenazin*, $C_{12}H_{13}N_5$. Braunes, krystallinisches Pulver; das Chlorhydrat hat die Zus. $C_{12}H_{13}N_5 \cdot 2HCl$.

Ein *Dimethylfluorindin (Tolufluorindin)* wurde nach der oben angegebenen Methode unter Verwendung von o-Toluylendiamin, $(CH_3)^4C_6H_3(NH_2)_2^{1,2}$, an Stelle von o-Phenylendiamin erhalten. Dieselbe Verb. entsteht auch, wenn das *Ditolyldinitro-m-phenylendiamin* (Formel VI.) nitriert, reduziert und darauf oxydiert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3727—32. 23/11. [Juli.] 1901. Basel. NIETZKI's Lab.) PRAGER.

C. H. L. Schmidt, *Über die Bedeutung der Jodsäurebildung bei der Jodierung des krystallisierten Eieralbumins.* Aus einer durch Dialyse vom Ammonsulfat befreiten Lösung von krystallisiertem Eieralbumin wurde durch Erhitzen mit A. das Albumin gefällt und letzteres dann in W. mit resublimiertem Jod sehr vollständig jodiert. Der hierbei gebildete HJ wurde in der vom Jodalbumin abfiltrierten Fl. mittels $NaNO_2 + H_2SO_4$ zu Jod oxydiert und dies Jod durch Filtrieren und Eindampfen entfernt. Hierauf wurde die Fl. mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert und dann wiederum mit $NaNO_2 + H_2SO_4 +$ Stärke auf die Ggw. von HJ geprüft. Der Vers. fiel positiv aus; zudem ließ sich auch das Silbersalz der Jodsäure aus der

Jodierungsfl. darstellen. Nebstdem enthält diese Fl. noch NH_3. Somit findet sich in der bei der Jodierung des Eiweißes resultierenden Fl. Ammoniumjodid u. -jodat, welche offenbar durch Einw. des Jods auf den lose gebundenen Amidstickstoff des Eiweißes entstanden sind. Da sich bei der Einw. von Jod auf Ammonsulfat, Harnstoff, Arginin und Guanidincarbonat Jodsäure bildet, nicht aber bei der Einw. von Jod auf Asparaginsäure, so schließt Vf., daß nur der in Säureamidgruppen oder Guanidinresten, nicht der in Aminogruppen enthaltene N durch Jod als Ammoniumjodat abgespalten wird. — Die Jodsäurerk. bleibt bei der fortschreitenden Jodierung des Eiweißmoleküls stets gleich intensiv; dies kommt daher, weil der gleichzeitig gebildete HJ die Jodsäure immer wieder (teilweise) reduziert. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 55—65. 16/11. [29/9.] 1901. Ludwigslust.) BURIAN.

Theodor Panzer, *Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf ein gechlortes Casein*. Das vom Vf. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 131; C. **1901**. II. 690) beschriebene Chlorcasein wurde mit einer alkoh. Lsg. von Natriumäthylat (1 Mol. für 1 Atom Cl) 24 Stdn. lang stehen gelassen. Dann wurde die Lsg. mit dem 2—3fachen Vol. A. verd. u. das Ungelöste abfiltriert; das letztere wurde mit W. erschöpfend extrahiert (I. Etappe). Der sowohl in A. als auch in W. unl. Rückstand wurde abermals der Behandlung mit Natriumäthylat unterworfen, das Reaktionsprodukt wieder mit A. verdünnt und das Ungelöstbleibende wiederum mit W. ausgezogen (II. Etappe). Der ungelöste Rückstand wurde nunmehr mit 10%ig. Natriumäthylatlsg. 1 Stunde lang gekocht und dann bis zur vollständigen Auflösung mit Natriumäthylatlsg. versetzt. Die Fl. wurde nunmehr mit alkoh. HCl schwach angesäuert, wobei ein Nd. ausfiel, der sich in W. auflösen ließ (III. Etappe).

Die bei den drei Zersetzungsetappen erhaltenen **alkoholischen Lsgg.** hinterließen beim Verdampfen Residua, welche an Ä nur geringe Mengen Cl-haltiger saurer Prodd. abgaben und hauptsächlich aus einer in Ä. unl., N- und Cl-haltigen, aber P- u. S-freien Substanz, der *Chlorocaseonsäure*, bestanden. Die Chlorocaseonsäure ist ein amorphes, hellbraunes Pulver, unl. in W., Ä., Bzl., Chlf., ll. in A., Eg., Lauge, NH_3 u. Na_2CO_3-Lsg. (unter CO_2-Entwickelung). Die alkoh. Lsg. giebt mit Essigsäure + Ferrocyankalium keine Fällung; die bei Anwendung von wenig Alkali sauer reagierende Lsg. in Lauge koaguliert nicht, giebt aber Ndd. mit SS. (welche in überschüssiger HCl und HNO_3 l. sind), sowie bei Halbsättigung mit Ammonsulfat oder $MgSO_4$, und bei Halbsättigung und Kochen mit NaCl. Mit überschüssiger HCl bereitete Lsgg. der Chlorocaseonsäure werden durch die Alkaloidreagenzien gefällt. Von den Farbenrkk. der Eiweißkörper giebt die Chlorocaseonsäure nur die Biuretrk., u. auch diese erst nach einigem Stehen. Die Zus. der freien S., sowie diejenige ihrer Ag- und Cu-Verbb. entspricht am besten der Formel $C_{84}H_{112}N_{16}Cl_8O_{29}$ (vierbasische S.!). Bei der Spaltung der Chlorocaseonsäure erhält man Cl-haltige, N-freie SS., Leucin und Hexonbasen, dagegen kein Tyrosin und keine Glutaminsäure. Die Chlorocaseonsäure dürfte hinsichtlich ihrer Molekulargröße zwischen den Albumosen und den Amidosäuren stehen.

Die **wässerigen Lsgg.**, welche bei den zwei ersten Zersetzungsetappen durch Extraktion des in A. unl. Rückstandes mit W., bei der dritten Zersetzungsetappe durch Lösen des mit alkoh. HCl entstandenen Nd. in W. erhalten worden waren, wurden zunächst mit Essigsäure gefällt. Die hierdurch bewirkten Ndd. bestanden aus der Chlorocaseonsäure ähnlichen, aber nicht mit ihr identischen Prodd., welche bei der Spaltung — im Gegensatz zur Chlorocaseonsäure — Glutaminsäure lieferten. — Die Filtrate von den Essigsäurefällungen wurden mit HCl versetzt, wobei Cl- u. P-haltige Ndd. entstanden, und die Filtrate von diesen letzteren Ndd. wurden mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Die Phosphorwolframndd. enthielten eine Cl-, P- und S-freie Substanz, die sich leicht in W., verd. SS. u. Laugen, nicht in A. löste,

deren wss. Lsg. neutral reagierte u. mit Metallsalzen Ndd. lieferte, die durch Halbsättigung mit Ammonsulfat oder Sättigung mit NaCl ausgesalzen werden konnte u. die Biuretrk. gab. Die Substanz hatte somit Ähnlichkeit mit den Verdauungsalbumosen. — Die Filtrate von den Phosphorwolframndd. enthielten nur mehr unbedeutende Mengen organischer Substanz. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 66—82. 16/11. [3/10.] 1901. Wien. Univ.-Lab. f. medizin. Chem.) BURIAN.

Physiologische Chemie.

Paul Horst, *Beitrag zur Kenntnis des Polygonum Persicaria.* Vf. fand im Kraute des gemeinen Knöterichs, Polygonum Persicaria: 10,07% W., 6,53% Asche, 0,053% äther. Öl, 1,92% Wachs, 1,52% Tannin, 5,42% Schleim und Pektinstoffe, 2,18% oxalsaurer Kalk, Gesamtmenge des Stickstoffs 3,97%, Ammoniak 0,31%, Cellulose 27,61%, flüchtige SS. 0,0464%, Zucker 3,24%. Die Asche enthielt Na, K, Mg, Ca, Fe, Cl, SO_3, SiO_2, P_2O_5 und in reichlicher Menge Mn. Im Petrolätherauszuge fand Vf. ein Wachs von eigenartiger Zus., es bestand aus einem augenscheinlich leicht spaltbaren Oleïnsäurephytosterinester neben freiem Phytosterin und freien SS., unter welchen Oleïnsäure und eine feste S., F. 55° C., isoliert wurden. Der Ätherauszug enthielt Chlorophyll und eine harzige Substanz. Im Alkoholauszug wurden außer Zucker, Tannin, Gallussäure noch Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7$, und Phlobaphen nachgewiesen, letzteres eine graubraune Masse, die beim Schmelzen mit verd. Schwefelsäure Glucose mit dem Osazon, F. 177—178°, lieferte.

Von den flüchtigen Basen waren Spuren mit spezifischem Amingeruch enthalten, die durch Phosphorwolframsäure gefällten Basen bestanden aus zwei, bezw. drei verschiedenen Körpern. Das äther. Öl besteht zur Hauptsache aus flüchtigen Fettsäuren, darunter Essigsäure und Buttersäure, und zwei neutralen Körpern, einer festen krystallinischen campherartigen Substanz von angenehmem Geruch (Persicariol) u. einer flüchtigen Substanz. (Chem.-Ztg. **25**. 1055—56. 27/11. 1901. Pharm. Lab. d. kaiserl. Univ. zu Kasan.) WOY.

Jean Friedel, *Über die Chlorophyllassimilation im Herbste.* Die CO_2-Assimilation grüner Pflanzen ist im Herbste wesentlich schwächer als im Sommer. So zeigte sich bei Spinatblättern die CO_2-Assimilation Mitte Juni ca. zehnmal so groß, wie Mitte Oktober, und bei einem frischen, im Sonnenlicht befindlichen Blatte von Pelargonium zonale wurde im November durch die CO_2-Assimilation nur eben die Respiration kompensiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 840—41. 18/11. 1901.) BURIAN.

E. Jacobitz, *Die Assimilation des freien, elementaren Stickstoffs.* Vf. giebt eine mehrere Fortsetzungen umfassende Litteraturübersicht über obiges Thema. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **7**. 833—44. 23/11. 1901. Halle a. S.) PROSK.

E. Charabot u. **A. Hébert**, *Neue Untersuchungen über den Mechanismus der Esterifizierung bei den Pflanzen.* Zur Fortsetzung der früheren Unterss. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 884; C. **1901**. II. 1087) haben Vff. die Esterifizierung von *Citronellol*, $C_{10}H_{20}O$, untersucht. Es ergiebt sich, daß dieser Alkohol durch Eg. u. H_2SO_4 besser esterifiziert wird, als Geraniol. Beim Erreichen des Gleichgewichtszustandes ist das Verhältnis $\frac{\text{gebundener Alkohol}}{\text{Gesamtalkohol}} = \frac{83}{100}$, während beim *Geraniol* dieses Verhältnis $^{67}/_{100}$ betrug. — Im zweiten Teile der vorliegenden Arbeit berichten Vff. über ihre Unterss., in welchem Verhältnis Geraniol u. Citronellol als Ester gebunden u. frei im Algerischen *Geraniumöl* vorkommen. Nach der DUYK'schen Methode (vgl. l. c.) wurden die Alkohole dieses Öles von den Estern getrennt. Aus dem Gehalt des so

erhaltenen Esteranteils und des gelösten alkoholischen Anteils dieses Öles an Citronellol ziehen Vff. den Schluſs, „daſs das in der Pflanze vorkommende Estergemenge reicher an Citronellol ist, als das Gemenge der freien Alkohole“. Dieses Resultat stimmt mit dem experimentell gefundenen überein und ergeben sich aus den Unterss. die früher (C. **1901**. II. 726) mitgeteilten Schlufsfolgerungen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 955—59. 20/11. 1901.) HESSE.

R. v. Zeynek, *Erklärung*. Die vom Verfasser (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 426; C. **1901**. II. 1268) festgestellte Identität des Photomethämoglobins mit dem *Cyanhämoglobin* ist, wie Vf. erst nachträglich erfahren hat, bereits von HALDANE (Journal of Physiology **25**. 230) ausgesprochen worden. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 108. 16/11. [29/10.] 1901. Wien.) BURIAN.

Fr. Kutscher, *Das proteolytische Enzym der Thymus*. I. Mitteilung. Zerhackte Thymus wurde durch 24 Stunden bei Zimmertemperatur mit Chlf.-W. digeriert u. die Fl. dann in verschlossener Flasche 3 Wochen lang bei 37° C. stehen gelassen. Hierauf wurde die Fl. mit Barytw. gefällt, wobei viel Ammoniak entwich, der überschüssige Baryt durch CO_2 entfernt u. das Filtrat zum Sirup eingeengt. Der Sirup wurde in W. aufgenommen, die Lsg. mit HNO_3 schwach angesäuert u. mit 10%ig. Silberlsg. gefällt. Von dem hauptsächlich aus Chlorsilber u. Purinbasen-Silberverbb. bestehenden Silbernd. wurde abfiltriert und zu dem Filtrat noch weiter 10%ige Silberlsg. u. Barytw. zugesetzt. Der hierdurch bewirkte Nd. I. wurde mit H_2S zers. und die Zersetzungsfl. mit Phosphorwolframsäure gefällt; es entstand nur ein sehr geringfügiger, vielleicht Histidin u. die Reste der Purinbasen enthaltender Nd. Das Filtrat vom Phosphorwolframnd. lieferte nach Entfernung der Phosphorwolframsäure und Einengen eine Krystallisation von *Thymin*. Die vom Nd. I. abfiltrierte Fl. ergab nach dem Verf. von KOSSEL *Lysin*. — Bei der Selbstverdauung der Thymus entstehen also von den bekannten Zersetzungsprodd. des Eiweifses nur zwei: Ammoniak und Lysin; sicher fehlen dagegen: Arginin, Glutaminsäure, Asparaginsäure und Tyrosin. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 114—18. 16/11. [17/10.] 1901. Marburg. Physiol. Inst.) BURIAN.

Joseph Herking, *Über den Einfluſs längeren Kochens mit Wasser auf Glykogen*. In seiner Arbeit über die Bestimmung des Glykogens (PFLÜGER's Arch. **75**. 120; C. **99**. I. 1167) hat PFLÜGER gezeigt, daſs absolut neutrale wss. Glykogenlsgg. ohne Nachteil 72 Stdn. lang gekocht werden können. Ein länger (8—14 Tage lang) fortgesetztes Kochen dagegen bedingt nach Verss. des Vf.'s doch geringe Verluste (ca. 2,4—4,8%) an Glykogen, während der Gesamtgehalt an Kohlehydrat auch bei dem langdauernden Kochen unverändert bleibt. Viel gröfsere Verluste entstehen beim Kochen des Glykogens mit schwacher Milchsäurelsg.; schon bei nur 24-stündigem Kochem von ca. 1 g Glykogen mit 350 ccm einer 0,1%igen Milchsäure trat — bei konstant bleibendem Gesamtkohlehydratgehalt — ein Glykogenverlust von 13,64% ein. Diese Thatsache ist für die *Glykogenbestimmung* von besonderer Bedeutung, da die wss. Organextrakte, deren Glykogengehalt ermittelt werden soll, niemals neutral, sondern stets (durch saure Phosphate und Milchsäure) sauer reagieren. Die Werte, die man durch erschöpfende Extraktion des Glykogens aus Organen mittels W. erhält, müssen deshalb stets zu niedrig ausfallen. (PFLÜGER's Arch. **88**. 1—6. 21/11. 1901. Bonn. Physiol. Inst.) BURIAN.

W. Huiskamp, *Über die Elektrolyse der Salze des Nukleohistons und Histons*. Wird eine neutrale Lsg. von Natriumnukleohiston, welch' letzteres aus nach dem Verf. des Vf.'s (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 145; C. **1901**. I. 902) bereitetem Calciumnukleohisten dargestellt ist, längere Zeit (3—4-mal 24 Stdn.) elektrolysiert, so wird

die Fl. an der Kathode etwas alkal., und an der Anode scheidet sich freies Nukleohiston in unverändertem Zustande aus. Durch Unters. der Konzentration der Fl. in den verschiedenen Teilen des Elektrolysiergefäßes läßt sich die Wanderung des Nukleohistons nach der Anode direkt nachweisen. Das Nukleohiston ist also in der Lsg. als Ion vorhanden. — Das gleiche gilt für das Histon; hier scheidet sich an der Kathode Histon ab, während an der Anode die Rk. sauer wird, und im Elektrolysiergefäß läßt sich gleichfalls ein auf die Wanderung des Histons hinweisendes Konzentrationsgefälle nachweisen. Auch die Thatsache, daß eine Lsg. von Histonsulfat, die bis zur alkal. Rk. dialysiert worden ist, mit $BaCl_2$ einen Nd. von $BaSO_4$ liefert, deutet auf die elektrolytische Dissociation des gel. Histonsulfats hin. Daß Lsgg. von Histonsulfat oder Histonchlorid beim Dialysieren alkal. werden, spricht für eine hydrolytische Dissociation dieser Salze; bei der bloßen Dialyse wird die Rk. nur gegen Lackmus, nicht gegen Phenolphtaleïn alkal., dagegen zeigen die dialysierten Lsgg., wenn sie gekocht worden sind, dann auch alkal. Rk. gegen Phenolphtaleïn. — Ähnlich wie Nukleohiston, resp. Histon, verhalten sich bei der Elektrolyse auch andere sauere (Caseïn, Nukleoproteïd aus Thymus, Nukleïn aus Nukleohiston), resp. basische (Globin) Eiweißkörper. — Das Histon, als eine ausgesprochene Base, verbindet sich leicht mit Nukleohiston, als einer kräftigen S. Versetzt man eine neutrale Lsg. von Natriumnukleohiston mit einer neutralen Lsg. von Histonchlorid, so entsteht ein Nd., der mehr (62%) Histon, als das Nukleohiston (40%), aber kein Na mehr enthält. Die Na-Atome sind also durch Histonmoleküle ersetzt worden. Auch mit anderen sauren (Caseïn, Serumglobulin) Eiweißstoffen giebt das Histon bekanntlich Ndd.; hingegen liefert es keine solchen mit basischen (Globin) Eiweißkörpern. — Die Ausfällung des Natriumnukleohistons, Natriumserumglobulins u. Histonchlorids durch kleine Mengen NaCl erklärt Vf. durch eine Zurückdrängung der Dissociation jener Salze infolge des Zusatzes eines gleichionigen Salzes. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 32—54. 16/11. [28/9.] 1901. Utrecht. Physiolog. Univ.-Lab.) Burian.

Robert Arnstein, *Über die Aciditätsbestimmungen im Harn.* Lieblein hat bekanntlich vorgeschlagen, die im zweifach sauren Phosphate des Harns enthaltene Phosphorsäure als Maß für die Acidität des Harns anzusehen. Die Menge derselben wird nach Freund ermittelt, indem die einfach sauren Phosphate mittels $BaCl_2$ ausgefällt werden und das Filtrat mit Uranylnitrat titriert wird. Dies Verf. hat nun nach dem Vf. verschiedene Fehlerquellen. Fällt man eine reine Lsg. von Na_2HPO_4 mit $BaCl_2$, so bleibt stets etwas Phosphorsäure im Filtrat, indem sich wahrscheinlich neben $BaHPO_4$ auch ein klein wenig $Ba_3(PO_4)_2$ einerseits und wasserlösliches $Ba(H_2PO_4)_2$ andererseits bildet; Ggw. von NaCl und von Sulfaten erhöht den im Filtrat verbleibenden Anteil der Phosphorsäure. Wird ein Gemenge von Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 mit $BaCl_2$ gefällt, so geht bei Ggw. einer großen Menge des zweifach sauren Phosphats im Gegenteil etwas von dem letzteren mit in den Barytnd. über; nur bei Überwiegen des einfach sauren Phosphats liegen die Verhältnisse so, wie bei reinen Lsgg. von Na_2HPO_4, d. h. man findet mehr Phosphorsäure im Filtrat, als mit dem zweifach sauren Phosphat angewendet wurde. Fällt man ein Gemenge von Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4, welchem Natriumbiurat zugesetzt ist, mit $BaCl_2$, so findet sich im Filtrat weniger P_2O_5, als im zweifach sauren Phosphat enthalten ist, indem das Natriumbiurat an das zweifach saure Phosphat bei Anwesenheit von $BaCl_2$ in kürzester Zeit alle Basis abgiebt. Durch eine Kritik der Methode von de Jager (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 318; C. **98**. I. 637) zeigt Vf., daß auch dies Verf. keine verläßlichen Ergebnisse liefern kann. Es existiert somit derzeit keine einwandfreie Methode zur Aciditätsbestimmung im Harne. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 1—27. 16/11. [20/9.] 1901. Prag. Med.-chem. Inst. d. deutschen Univ.) Burian.

T. Saiki u. **G. Wakayama**, *Über die Wirkung des Kohlenoxyds auf den Kohlen-*

säuregehalt des arteriellen Blutes. Nach ARAKI nimmt beim Kaninchen durch CO-Vergiftung die Blutalkalescenz ab infolge vermehrter B. von Milchsäure. Die letztere mufs nun aber auch aus den kohlensauren Alkalien des Blutes CO_2 austreiben und dadurch den CO_2-Gehalt des Blutes herabsetzen. Thatsächlich fanden die Vff., dafs das arterielle Blut von Kaninchen, die mit CO vergiftet sind, weniger (5—12 Volumprozente) CO_2 enthält, als das arterielle Blut normaler Kaninchen (26—30 Volumprozente). Dabei liefs sich stets eine Zunahme im Milchsäuregehalt des Blutes konstatieren. Da im Hundekörper gebildete S. nicht, wie beim Kaninchen, durch das kohlensaure Alkali des Blutes, sondern durch Ammoniak neutralisiert wird, so ist beim Hunde auch die durch CO-Vergiftung (infolge Milchsäurebildung) bewirkte CO_2-Verminderung im Blute weniger bedeutend, als beim Kaninchen. Aufser der Säurebildung dürften übrigens noch andere Faktoren (verringerte CO_2-Produktion, gesteigerte Lungenventilation?) bei der durch das CO veranlafsten Herabsetzung der Blut-CO_2 eine Rolle spielen. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 96—107. 16/11. [4/10.] 1901. Kyoto. Medic.-chem. Inst. d. Univ.) BURIAN.

K. Katsuyama, *Über den Einfluſs einiger Gifte auf die Synthese der Phenolschwefelsäure im tierischen Organismus.* Bekanntlich wird die Hippursäuresynthese im Kaninchenorganismus, sowie in überlebenden Nieren durch Kohlenoxydvergiftung erheblich eingeschränkt. Da nun aber nach POHL (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 97; C. **98**. II. 551) die Diamine beim Kaninchen zwar die Hippursäuresynthese, nicht aber die Paarung des Phenols mit Schwefelsäure und Glucuronsäure hemmen, so durfte man auch nicht von vornherein annehmen, dafs das *Kohlenoxyd* auf die Synthese der Phenolschwefelsäure in gleicher Weise wirken müsse, wie auf jene der Hippursäure. Nach den Verss. des Vf.'s ist dies indessen doch der Fall: die nach subkutaner Injektion von Phenol erfolgende Ausscheidung von Ätherschwefelsäure ist beim normalen Kaninchen gröfser, als beim mit CO vergifteten Kaninchen. Das gleiche gilt für die *Amylnitrit*vergiftung. Dafs die Paarung des Phenols mit Schwefelsäure durch CO und Amylnitrit herabgesetzt wird, erklärt Vf. aus dem durch diese Gifte verursachten O_2-Mangel im Organismus. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 83—95. 16/11. [4/10.] 1901. Kyoto. Medic.-chem. Inst. d. Univ.) BURIAN.

R. O. Neumann, *Die Wirkung des Alkohols als Eiweifssparer. Neue Stoffwechselversuche am Menschen. (Zugleich Entgegnung auf die Kritik meines ersten Alkoholversuchs von R. Rosemann.)* (PFÜGER's Arch. **77**. 405; C. **99**. II. 915.) ROSEMANN hält die Schlufsfolgerungen, welche Vf. aus seinen Verss. zog, und die dahin gingen, dafs der A. in der That als Eiweifssparer aufzufassen ist (Arch. Hyg. **36**. 13), nicht für erwiesen. Vf. hat daher zur Widerlegung dieser Ansicht Selbstverss. angestellt. Auf Grund derselben, zugleich aber durch die Unterss. von CLOPATT (Skandi. Arch. f. Physiol. **11**. 354), welcher bei einer ungenügenden Nahrung durch A. den Körper wieder ins N-Gleichgewicht bringen konnte, kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs der A. als Eiweifssparer anzusehen ist. (Arch. Hyg. **41**. 85—118. Hyg. Inst. Kiel.) PROSKAUER.

P. Albertoni, *Über die Wirkung des Zuckers auf den Organismus.* Vf. bespricht seine bereits anderenorts mitgeteilten Verss., welche ergeben haben, dafs der Traubenzucker einerseits die Herzthätigkeit anregt und dadurch den Blutdruck steigert, und andererseits die Gefäfse erweitert u. die Strömungsgeschwindigkeit des Blutes vermehrt. Ferner erwähnt Vf. gleichfalls schon anderweitig veröffentlichte Experimente über die Resorption der Zuckerarten im Darmkanal des Hundes. (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 457—59. 23/11. [30/10.] 1901. Bologna.) BURIAN.

Jacques Loeb, *Über den Einfluſs der Wertigkeit und möglicherweise der elek-*

trischen Ladung von Ionen auf ihre antitoxische Wirkung. Vorläufige Mitteilung. In mehreren Arbeiten (American Journal of Physiology 3. 327 und 5. 210) hat Verfasser gezeigt, dafs reine NaCl-Lsg. auf die verschiedensten lebendigen Gebilde (überlebendes Froschherz, Medusen, Fundulusei und junge Funduli) giftig wirkt, dafs aber kleine Mengen von Ca-Salzen diese Giftwirkung aufheben. Befruchtete Eier von Fundulus (kleiner mariner Knochenfisch), welche sich ebensowohl in Seewasser und mit NaCl versetztem Seewasser, als auch in destilliertem W. vortrefflich entwickeln, welche also vom osmotischen Drucke des Milieus sehr unabhängig sind, entwickeln sich nicht in einer reinen $^5/_6$ n. NaCl- oder $NaNO_3$-Lösung. Wird der Lsg. aber eine kleine Menge eines Salzes mit zweiwertigem Kation (Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Co, Zn u. Pb) zugesetzt, so tritt wieder Entwickelung ein. Diese Thatsache ist angesichts der starken Giftwirkungen, welche gröfsere Mengen von Zn- und Pb-Salzen besitzen, recht auffallend; Hg- u. Cu-Salze entfalten übrigens keine antitoxische Wirkung gegen NaCl. Auch reine Lsgg. von LiCl, KCl und NH_4Cl sind für die Funduluseier giftig, wenngleich schwächer als NaCl-Lsg.; und auch diese Lsgg. können durch die oben genannten Salze entgiftet werden. Aufser den zweiwertigen Kationen besitzen auch gewisse dreiwertige Kationen (Al, Cr, nicht aber das dreiwertige Fe-Ion) antitoxische Wirkung. Dagegen sind zweitwertige Anionen ganz wirkungslos. Es kommt also nicht blofs auf die Wertigkeit, sondern auch auf den Sinn der elektrischen Ladung der Ionen an.

Auch befruchtete Seeigeleier zeigen in $^5/_6$ n. NaCl-Lsg. nicht einmal Furchung; Zusatz von einer kleinen Menge eines Ca-Salzes leitet zwar die Furchung ein, führt aber nicht zur B. von Embryonen, ebenso bewirkt Zusatz eines K-Salzes nicht volle Entwickelung. Fügt man dagegen kleine Mengen sowohl von Ca-, als auch von K-Salz zu der Fl., so kommt es zur Ausbildung von Larven (Blastulae und Gastrulae), welche die Lebensdauer der in normalem Seewasser gezüchteten Larven erreichen. (Pflüger's Arch. 88. 68—78. 21/11. 1901. Chicago. Hull Physiological Lab. Univ.)

Burian.

Medizinische Chemie.

R. O. Neumann, *Beitrag zur Frage der Resorption und Assimilation des Plasmons im Vergleich zum Tropon, Soson und zur Nutrose.* Beim Vergleich der von J. Müller über Tropon u. Plasmon veröffentlichten Ausnutzungsversa. (Münch. med. Wchschr. 47. Nr. 50 u. 51) mit den seinigen und denen anderer Beobachter zeigt es sich, dafs man im allgemeinen bei den Eiweifspräparaten, welche aus reinem Fleisch, resp. aus Fleisch und Vegetabilien hergestellt sind, den Stickstoffgehalt des Kotes in der Hauptperiode höher findet, als in der Vor- und Nachperiode, während bei den aus Milch bereiteten Nährmitteln, speziell beim Plasmon, der Stickstoffgehalt des Harnes in der Hauptperiode eine Vermehrung erfährt. Die vom Vf. angestellten weiteren Versuche konnten zwar diesen Befund nicht völlig aufklären, jedoch lassen die Ergebnisse immerhin einige Vermutungen zu. Das Plasmon wurde genau so resorbiert, wie das Fleisch, wogegen das Soson, ein Fleischeiweifspräparat, eine um ca. 7% geringere Resorption aufwies. Im allgemeinen mufs man die Ausnutzung des Eiweifses der bisher bekannten Milcheiweifspräparate als eine bessere ansehen, als diejenige des Eiweifses der Fleischeiweifspräparate.

Man kann die Eiweifskörper hinsichtlich ihrer Verwertung im Organismus in 5 Gruppen teilen: 1. Eiweifskörper, welche im Magendarmkanal vollständig aufgesaugt werden. Die Ausnutzung und Verwendung dieser Eiweifskörper ist gleich genügend. Der Körper bleibt auf seinem Stickstoffgleichgewicht. — 2. Solche, welche schlecht resorbiert werden, und von denen daher ein Teil unzersetzt mit dem Kot abgeht, die resorbierten Bestandteile jedoch vollständig assimiliert werden. Die Aus-

nutzung ist demnach eine schlechte, und der Organismus bleibt nicht im Stickstoffgleichgewicht. — 3. Eiweifskörper, welche vollständig aufgesaugt werden, bei denen aber die resorbierten Bestandteile sich nur zum Teil zum Verbrauch an Stelle des Körpereiweifses eignen, während das übrige unbenutzt im Harn wieder zur Ausscheidung gelangt. Die Ausnutzung ist genügend, die Assimilation schlecht. Der Körper mufs von seinem Eiweifsbestand abgeben, es kann das Stickstoffgleichgewicht nicht erhalten bleiben. — 4. Solche, bei denen die Resorption und Assimilation eine ungenügende ist; der Körper kann daher nicht im N-Gleichgewicht erhalten bleiben, und 5. könnte es auch solche Eiweifskörper geben, die genügend gut resorbiert und genügend assimiliert werden; die resorbierten Bestandteile könnten nebenbei aber noch einen Reiz auf die Körperzellen ausüben, so dafs ein weiterer Eiweifszerfall veranlafst würde. Man würde dann trotz einer guten Ausnutzung eine Mehrausscheidung von N im Harn beobachten. Das N-Gleichgewicht könnte nicht erhalten bleiben.

Das Tropon und Soson müssen in die 2. Gruppe genommen werden, dagegen die Präparate aus Milcheiweifs, im speziellen das Plasmon, zu Gruppe 3 oder 5. Es könnten sich im Casein, resp. in den daraus hergestellten Milcheiweifspräparaten vielleicht Körper N-haltiger Natur finden, die entweder an Stelle von Körpereiweifs nicht verwendet werden können, also unbenutzt wieder ausgeschieden werden, oder es könnte auch das Casein im stande sein, die Körperzellen zu gesteigertem Eiweifszerfall zu reizen. Welche von diesen beiden Hypothesen die richtige sein wird, kann Vf. noch nicht entscheiden. Die Thatsache bleibt aber bestehen, dafs sowohl die Eiweifspräparate aus Fleisch, als auch diejenigen aus Milch oder Vegetabilien vor dem Fleische selbst nichts voraushaben, weder die Resorption, noch die Assimilation, noch die Billigkeit, noch die Schmackhaftigkeit; im Gegenteil, meist stehen sie in der einen oder anderen Richtung dem Fleische nach. Vf. ändert daher seine frühere Auffassung, die dahin ging, dafs manches Präparat das Fleisch ersetzen könne, in dem Sinne ab, dafs dies nur zum Teil möglich ist. Er schliefst sich auch nicht der Ansicht an, dafs die Präparate zu einem Volksnahrungsmittel werden würden. Dem gegenüber steht natürlich nichts im Wege, die Eiweifspräparate als eine wirkliche wertvolle Bereicherung der Ernährungstherapie anzusehen und anzuerkennen. Vf. betont schliefslich, dafs es bei derartigen Ausnutzungsvers. unbedingt notwendig ist, auf die Ausscheidung des Harn-N dasselbe Gewicht zu legen, wie auf diejenige des Kot-N. (Arch. Hyg. **41**. 1—22. Hyg. Inst. Kiel.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

R. Carlinfanti, *Über die Untersuchung von Chinindisulfat.* (Boll. Chim. Farm. **40**. 758—60. — C. **1901**. II. 664.) ROTH.

Bernardino Tei, *Eisenchinincitrat.* Zur Darst. dieses zuerst auf der Londoner Ausstellung von HOWARDS und KENT vorgeführten Präparats giebt Vf. eine neue Vorschrift und empfiehlt, es mehr als bisher zu verwenden. (Boll. Chim. Farm. **40**. 760—61. November [März] 1901. Perugia.) ROTH.

Paul Thibault, *Das vermeintliche basische Wismutgallat des Arzneibuches.* Vf. hat bei der Darst. der genannten Verb. die Verwendung von Wismutnitrat vermieden und dafür das reine Oxydhydrat (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 559; C. **1900**. I. 165) benutzt, welches er zu diesem Zwecke direkt mit Gallussäure zusammen bringt. Das so erhaltene Gallat hat die Zus. $C_7H_7O_7Bi$. Wendet man statt des Oxydhydrats das Oxyd an, so erhält man weder in der Kälte, noch in der Wärme eine Einw. Das erhaltene Wismutgallat besitzt die Eigenschaften eines wahren Salzes. Schwefel-

säure wirkt je nach ihrer Zus. verschieden auf das Salz ein; die im Verhältnis von 1:5 verd. S. l. das Salz auf. H_2S zerlegt das Salz in diesen Lagg., ebenso die Alkalien unter B. der entsprechenden Wismutfällungen. Neutralisiert man aber die schwefelsaure Lag. genau, und fügt man in dem Moment, wo das Wismutgallat ausfällt, weiter Kalilauge oder K_2CO_3 zu, so erhält man von neuem eine Lag. In derselben befindet sich das nicht krystallisierende *Kaliumwismutgallat*, $C_7H_7O_7BiK_2 + H_2O$. Dasselbe kann aus den Lagg. durch 95%ig. A. ausgefällt werden. Die Darst. dieser Alkaliverb. differenziert das Doppelsalz schon von selbst von den auf andere Weise hergestellten Präparaten, da man dasselbe danach als eine S. auffassen muſs, welcher man die Bezeichnung *Wismutgallussäure* geben kann. (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 487—93. 1/12. 1901.) PROSKAUER.

Pr. Prunier, *Über die Wismutverbindungen der organischen Säuren, welche in der Pharmazie angewandt werden.* Im Anschluſs an die Arbeit von THIBAULT (s. vorst. Ref.) äuſsert sich Vf. auch über die Zus. der Verbb. des Wismuts mit der Benzoësäure, Salicylsäure, sowie deren Derivate, mit Weinsäure, Citronensäure und anderen SS. Seine Betrachtungen führen ihn zu dem Schlusse, daſs man diese Verbb. in 2 Gruppen einteilen müsse, und zwar 1. in wirkliche Salze, welche man in kryst. Zustand erhält, und wozu das Wismutsalicylat und -citrat, vielleicht auch das -laktat u. -malat gehören; 2. in Wismutverbb. mit organ. SS., welche z. Tl. sauren Charakter besitzen. Hierzu gehört die von THIBAULT beschriebene Wismutgallussäure (Dermatol) und die Wismutgallate, ferner die Wismutdiweinsäure und ihre Derivate. Schlieſslich kann man noch dazu rechnen das Airol und Jodogallicin. (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 493—99. 1/12. 1901.) PROSKAUER.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Borogen*, ein von Dr. WACHTER zur Behandlung von Erkrankungen der Schleimhaut der Nase, des Rachens und der Lungen empfohlenes, von Dr. BENDER & HOBEIN, München, in den Handel gebrachtes Präparat, besteht im wesentlichen aus Borsäureäthylester. — *Bromopan* heiſsen die von BÁLINT zur Behandlung der Epilepsie durch Chlorentziehung empfohlenen, von Apotheker BELA HOFFMANN, Pest, zuerst dargestellten Brombrötchen. — *Gluton* nennt H. BRAT ein Gelatinenährpräparat, welches bei Diabetes und anderen Krankheiten als stark eiweiſssparendes Nährmittel mit Erfolg angewendet worden ist. (Pharm. Ztg. **46**. 927—28. 20/11. 1901.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Adrenalin* (C. **1901**. I. 1384; II. 1026. 1354). — *Physol* nennt M. J. WILBERT ein Pepsinpräparat folgender Zus.: Pepsin und Glycerin je 50 g, verd. HCl 20 g, Alkohol 10 g, Menthol, Eucalyptol, Gaultheriaöl je 0,5 g, W. ad 1000 g. Die Lag. wird mit 50 g Talcum durchgeschüttelt, bis sie klar filtriert. — *Puroform* ist ein von der RADLAUER'schen Kronenapotheke in Berlin dargestelltes Antiseptikum und Desinfiziens, welches in der Hauptsache aus einer Zinkformaldehydverb., Menthol, Thymol und Eucalyptol besteht. — *Salicylsäureglycerinester* (vgl. TÄUBER, C. **1901**. II. 179). — *Sanguinol*, ein von Dr. WEINSCHENKER, St. Petersburg, dargestelltes Blutpräparat, wird aus steril gesammeltem Kalbsblut durch Eintrocknen bei niedriger Temperatur in einem Strom steriler, trockner Luft gewonnen. Dunkelbraunes, geruchloses, in W. ll. Pulver, welches unzers. Hämoglobin enthält. (Pharm. Ztg. **46**. 945. 27/11. 1901.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. G. Clayton, *Über eine Inkrustierung von der Steingallerie der St. Pauls Kathedrale.* An der Steingallerie am Fuſse der St. Pauls Kathedrale fand sich eine

herausgewitterte Schicht einer grauen bis schwarzen Substanz von stalagmitischem Charakter, welche sich bei der Unters. als im wesentlichen aus wasserhaltigem Calciumsulfat mit etwas Silikaten und Kieselsäure bestehend erwies. Calciumcarbonat war nicht vorhanden. Da nach Lage der Verhältnisse eine andere Entstehung der Inkrustierung nicht möglich ist, so kann ihre B. nur auf die zweihundertjährige lösende und verwitternde Einwirkung des Regens zurückgeführt werden, welcher infolge der vielen in der Nähe befindlichen Schornsteine mit schwefliger Säure und Schwefelsäure beladen ist. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 201—3. 16/11. [7/11.*] 1901.)

FAHRENHORST.

J. Samojloff, *Über Hydrogoethit, ein bestimmtes Eisenoxydhydrat.* Von dem nicht allgemein anerkannten *Hydrogoethit* ZEMJATSCHENSKYS wurde namentlich im Eisenerze der Troesa (Station Jassenki) neues Material gefunden u. durch NENADKEWITSCH analysiert, dabei ergab sich:

H_2O	Fe_2O_3	Summe	D^{23}.
12,95	86,01	98,96	3,73.

Diese Zahlen entsprechen so vollständig der Formel $3Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$, daſs der Hydrogoethit jedenfalls eine reine bestimmte Substanz darstellt. Härte reichlich 4. Farbe ziegelrot. U. Mikr. vollständig durchsichtige langgestreckte Täfelchen (Nadeln) mit einer ziemlich deutlichen Spaltbarkeit. Optisch positiv. Starker Pleochroismus. (Z. Krystall. **35**. 272—74.) ETZOLD.

E. G. Clayton, *Mitteilung über Asbest.* Vf. veröffentlicht vier Asbestanalysen, von denen I. von besonderem Interesse ist, da das Material englischen Ursprunges ist, und Analysen davon noch nicht existieren. Es bildet grünlichgraue Fasern, ähnlich dem italienischen Asbest, ist aber weit zerbrechlicher. II., III. u. IV. stellen gewöhnliche Handelsproben dar, welche etwas Gips enthalten:

	I.	II.	III.	IV.
H_2O verloren bei 100°	1,19	0,87	0,86	—
„ „ „ 150°	0,05	0,13	0,00	—
„ „ „ Rotglut	0,70	0,95	1,83	—
Gesamt-H_2O	1,94	1,95	2,69	1,39
SiO_2 (mit Spuren von Mn und Alkali)	60,88	48,48	59,82	61,74
CaO	11,11	6,19	5,91	6,91
MgO	10,84	35,52	28,27	25,72
Al_2O_3	Spur	4,69	1,25	2,30
Fe_2O_3	15,23			
SO_3	—	3,17	2,06	1,94
	100,00	100,00	100,00	100,00

(Proceedings Chem. Soc. **17**. 203. 16/11. [7/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

J. Loczka, *Chemische Analyse zweier Magnesite.* Material von Jolsva, Gömörer Comitat, Ungarn, 1. grau, 2. weiſs mit grauen Adern. In 1. ist die Magnesia teilweise durch Ferrooxyd vertreten, 2. ist eigentlich ein Dolomit:

	MgO	FeO	Fe_2O_3	MnO	S
1.	44,63	3,88	Sp.	0,16	0,19
2.	21,10	0,98	Sp.	Sp.	—

	Fe	CaO	CO_2	Unl.	Summe	D.
1.	0,09	—	51,34	0,04	100,24	—
2.	—	30,28	47,61	0,04	100,01	2,8623.

(Z. Krystall. 35. 282.) ETZOLD.

J. H. van't Hoff, W. Meyerhoffer u. Norman Smith, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. XXIII. Das Auftreten von Kieserit bei 25°. Abschluß und Zusammenfassung der bei Sättigung an Chlornatrium bei 25° und Anwesenheit der Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium erhaltenen Resultate.* Bei der stufenweisen Entwässerung des Magnesiumsulfats bei ansteigender Temperatur bilden sich die Hydrate $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ bei einer höheren Temperatur als Kieserit, $MgSO_4 \cdot H_2O$. Diese beiden Hydrate sind also nur labil; sie scheiden bei der Betrachtung der stabilen Entwässerungsprodd. aus, da sie sich nur bilden können, wenn sich durch zufällige Umstände die B. von Kieserit verzögert. Zweifelhaft ist es, ob das $^5/_4$Hydrat $4MgSO_4 \cdot 5H_2O$ existiert; jedenfalls ist sein Existenzgebiet sehr klein, so daß es möglich ist, daß es mit dem Kieserit identisch ist. Der Übergang des Dodekahydrats $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ in das Heptahydrat erfolgt bei $+1{,}8°$, der dieses Salzes in das Hexahydrat bei 48,2°, während letzteres Salz bei 77,5° in das Pentahydrat und dieses in das Tetrahydrat bei einer davon wenig verschiedenen Temperatur übergeht. Die Umwandlung dieser Salze oder des Hexahydrats in das Monohydrat, den Kieserit, erfolgt nicht bei höherer Temperatur, sondern schon bei 67—68°.

Bei 25° kann Kieserit neben den höheren Hydraten nur existieren, wenn andere Stoffe in der Lsg. vorhanden sind, die den Dampfdruck des W. genügend erniedrigen. In Ggw. von Salpetersäure geht ebenfalls die B. des Kieserits oder des Fünfviertelhydrats der des Penta- und des Tetrahydrats voran. Es wurde graphisch die Zus. der Lsgg. bestimmt, die bei 25° neben den verschiedenen festen Magnesiumsulfathydraten und anderen Staßfurter Salzen existieren. Eine Tabelle enthält das Gesamtergebnis der Untersuchungen. Es wird die Zus. der Lsgg. angegeben, die für Kochsalz und außerdem für folgende Salze oder Salzgemische gesättigt sind: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KCl, Na_2SO_4, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ u. Carnallit, KCl u. Carnallit, KCl u. Glaserit, Na_2SO_4 und Glaserit, Na_2SO_4 und Astrakanit, Bittersalz und Astrakanit, Bittersalz und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und Kieserit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und Kieserit, KCl mit Glaserit und Schönit, KCl mit Schönit und Leonit, KCl mit Leonit und Kainit, KCl mit Kainit und Carnallit, Carnallit mit Kainit und Kieserit, Na_2SO_4 mit Glaserit und Astrakanit, Glaserit mit Astrakanit und Schönit, Leonit mit Astrakanit und Schönit, Leonit mit Astrakanit und Bittersalz, Leonit mit Kainit und Bittersalz, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ mit Kainit und Bittersalz, $MgSO \cdot 6H_2O$ mit Kainit und Kieserit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ mit Carnallit und Kieserit. Es fehlen nur noch Langbeinit und Loeweit von den hierher gehörigen Staßfurter Mineralvorkommen; diese sind aber bei 25° nicht in Berührung mit den Lsgg. beständig, können sich also nur bei einer höheren Temperatur bilden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. 1034—44. [31/10.°].) BODLÄNDER.

G. T. Prior, *Den Groruditen und Tinguaiten ähnliche Ägirin- und Riebeckitfeldspatgesteine aus der Gegend von Adowa und Axum in Abessynien.* Die Gesteine wurden von SCHIMPER gesammelt. I. Die *Grorudite*, *Paisanit*. Hypabyssische Gesteine mit einem Natriumeisensilikat (Ägyrin), einem Alkalifeldspat u. Quarz von rötlicher oder brauner Verwitterungsfarbe. Es wird unterschieden: 1a. Der Amba Subhattypus: Kleine, prismatische Ägirine in einer Grundmasse von rechteckigen Feldspäten, wobei die Zwischenräume mit klarem, körnigem Quarz und winzigen Ägirinkörnchen ausgefüllt sind. Nach Analyse 1a. ist der Feldspat Anorthoklas.

1b. Ein durch zahlreiche kleine, milchweiße, rechteckige Feldspäte gefleckter Typus mit weniger Quarz in der Grundmasse, also von basischerer Natur. 1b. Partielle Analyse. — Der *Paisanit* vom Berge Scholoda ist ein dichtes Gestein mit kleinen Einsprenglingen von klarem Quarz, Feldspat und bläulichschwarzem Riebeckit. Analyse 1c. — II. Die *Sölvsbergite*, Ägirinorthoklasgesteine mit keinem oder wenig Quarz und meist mit trachytischer Fluidalstruktur. Der Edda Gijorgistypus ist gelblichweiß, durch grünlichschwarzen Ägirin u. kleine, glasige Feldspäte gefleckt. Zus. 2. Der Abuna-Aliftypus, fester u. feinkörniger, besteht aus einem Filz leistenförmiger Feldspäte in fluidaler Anordnung nebst unregelmäßigen, prismatischen Ägirinfragmenten. — III. Die *Tinguaite* führen teils Ägirin, teils Riebeckit. 3. Zus. des Vorkommens von Edda Gijorgis. — 4. ist die Zus. eines *perlitischen Pechsteins* von Amba Berra, der den Groruditen zugerechnet wird:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glüh-verl.	Summe	D.
1a.	73,46	12,47	3,64		Sp.	0,32	Sp.	5,63	4,03	0,44	99,99	—
1b.	68,96	15,17	3,10		Sp.	0,71	Sp.	—	—	—	—	—
1c.	76,01	11,96	2,06		Sp.	0,26	Sp.	4,46	4,73	0,28	99,76	2,58
2.	63,74	17,86	4,27	0,30	0,19	0,83	0,10	7,23	5,19	0,83	100,54	—
3.	57,81	18,74	5,76	0,42	Sp.	1,28	Sp.	9,35	4,52	1,50	99,38	2,64
4.	67,03	14,25	1,93	1,81	—	1,05	—	3,85	3,90	5,73	99,47	—

(Min. Magaz. London **13**. 255—73; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 391—92. Ref. Busz.)
HAZARD.

J. F. Kemp, *Die titanführenden Eisenerze der Adirondacks.* Die meisten und größten Vorkommnisse in dem Gabbrogebiet sind an Anorthosit gebunden, kleinere finden sich auch im basischen Gabbro u. Norit, alsdann tritt in der Nähe der Erzmassen braune Hornblende und um die Disilikate Granat auf. Die Erze werden als Ausscheidungen der pyrogenen Muttergesteine wie die auch gelegentlich auftretenden Pyroxenite, Olivinfelse etc. aufgefaßt, sind vielleicht ihrer Schwere folgend zur Konzentration gelangt oder haben sich ähnlich wie Metallflüsse und Schlacken schon vor der Verfestigung gesondert, wenn sie nicht mischbar waren. Den magnetischen Eigenschaften wird keine Mitwirkung zuerkannt.

Bei der Diskussion der chemischen Konstitution titanhaltiger Eisenoxyde stellt sich heraus, daß FeO dem TiO_2 direkt, Fe_2O_3 dem TiO_2 umgekehrt proportional ist, woraus zu schließen ist, daß wahrscheinlich das Molekül $FeO \cdot TiO_2$ vorhanden ist und durch Fe_2O_3 vertreten werden kann, so daß eine isomorphe Mischung ($FeO \cdot TiO_2 \cdot m\,Fe_2O_3$) die Hauptmasse der Erze bildet, daß dagegen Magnetit fehlt. Im übrigen geht MgO mit Al_2O_3 parallel, CaO meidet beide, geht dagegen mit SiO_2, welch letztere wieder Antagonismus mit FeO und TiO_2 zeigt (vielleicht durch diese letztere vertreten werden kann). Von den selteneren Bestandteilen der Erze gehen Cr_2O_3 und Vd_2O_3 ganz parallel, letzteres variiert entgegengesetzt wie P_2O_5, vertritt dies also vielleicht. Bemerkenswert ist schließlich ein gewisser Kohlenstoffgehalt u. einige Verwandtschaft zu den Kimberliten. (19. Annual Report of the United States Geological Survey 377—422; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 410—11. Ref. Mügge.)
HAZARD.

J. Lorié, *Brackische, eisenhaltige und alkalische Bodenwässer.* Zahlreiche Brunnen der tiefer gelegenen Teile der Niederlande sind salzhaltig, ihr Chlorgehalt schwankt zwischen 9 und 9416 mg pro Liter (Nordseewasser hat 19 000) Bis 150 mg Cl ist nicht zu schmecken, W. mit 668 mg wurde noch gern getrunken (Rheinsberg bei Leiden), eine andere Trinkbarkeitsgrenze ist sogar 1070. In verschiedenen Tiefen nimmt der Salzgehalt nicht regelmäßig zu, sondern zeigt sehr differentes Verhalten, zum Teil Verringerung in gewisser Tiefe (vielleicht durch Süßwasserzuflüsse). Stahl-

brunnen werden zur Zeit vier ausgenutzt, sind flach, salzhaltig und brunnengasführend; sie werden als verd. Seewasser angesehen, welches Fe u. Ca aufgenommen, SO_3 und MgO verloren hat. Den MgO-Verlust und Alkaligehalt des „Brongas"-Wassers bedingt wahrscheinlich der Kalk von im Boden vorhandenen Muschelschalen. Die Verringerung der Schwefelsäure ist vielleicht auf Reduktion durch Bakterien zurückzuführen. Alkalische Bodenwässer mit hohem Gehalt an Carbonaten von Kalk und Alkalien sind gleichfalls bekannt. (Verh. k. Akad. Wetensch. Amsterdam **6**. [8] 39 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. 454—55. Ref. GREINITZ.) HAZARD.

Analytische Chemie.

A. Gawalowski, *Ein neues Eprouvettengestell.* Vf. beschreibt die Herst. eines einfach aus Blech gestanzten, wellenförmig gebogenen Eprouvettengestelles, welches durch A. KREIDL-Prag erhältlich ist. (Z. anal. Ch. **40**. 644—45. November. [Juni.] 1901. Raitz b. Brünn. Mähren.) WOY.

D. D. Jackson, *Die photometrische Bestimmung von Sulfaten.* Vf. empfiehlt die von HINDS (Journ. Americ. Chem. Soc. **18**. 661; C. **96**. II. 321) vorgeschlagene photometrische Analyse von Fällungen als schnelle und bequeme Methode zur annähernden Bestimmung von Sulfaten. Sie beruht auf der Messung der Höhe der Flüssigkeitssäule, welche eine darunter befindliche Kerze gerade zum Verschwinden bringt. Nach des Vf.'s Vers. benutzt man am besten ein in Zentimeter und Millimeter geteiltes, weites Reagensrohr von 2,5 cm Durchmesser u. 17 cm Höhe bis zur 100 ccm Marke, welches in einem innen geschwärzten Messingcylinder ruht. Die Normalkerze befindet sich ca drei Zoll unter dem Boden des Rohres. Man füllt die auf H_2SO_4 zu prüfende, schwach HCl-saure Fl. in dem Versuchsrohr auf 100 ccm auf, fügt 2 g $BaCl_2$ hinzu, schüttelt um und bestimmt nun den Punkt, bei welchem beim Hindurchsehen durch die Flüssigkeitssäule die darunter befindliche Kerze gerade verschwindet. Es ist dann:

$$x = \frac{0{,}0574}{y + 0{,}1},$$

wenn x die Menge des gesuchten SO_3 in Grammen und y die Höhe der Fl. im Cylinder in Zentimetern bedeutet.

Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung von Sulfaten in Cement, Urin und Wasser und von Schwefel in Kohle. Vom Vf. angegebene Tabellen erlauben, ohne weitere Rechnung den SO_3-, resp. S-Gehalt aus der gefundenen Höhe der Flüssigkeitssäule direkt abzulesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 799—806. 25/11. [3/9.] 1901. Brooklyn. N. Y. Mt. Prospect Laboratory.) FAHRENHORST.

G. Allard, *Bestimmung der Alkalipersulfate.* Die Angaben von RAPP (Arch. der Pharm. **238**. 156), von MOREAU (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 179), sowie von IMBERT und MOURGUES (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 273) veranlafsten Vf., vergleichende Vers. über den Ausfall der Resultate bei der Bestimmung des Kaliumpersulfats mittels Jodkalium in saurer und neutraler Lsg. anzustellen. Derselbe fand, dafs man in saurer Lsg. zu hohe Werte findet und man daher den Zusatz von Schwefelsäure bei der Bestimmung vermeiden mufs. Dagegen giebt die Bestimmung in neutraler Lsg. sehr genaue Resultate. (J. Pharm. Chim. [6.] **14**. 506—7. 1/12. [14/11.] 1901.) PROSKAUER.

W. E. Burk, *Quantitative Bestimmung des Fluors in durch Schwefelsäure leicht zersetzbaren Fluoriden.* Zur Bestimmung des Fluors im Handelsfluorit eignet sich

nach dem Vf. am besten die Methode von CARNOT, sofern man gewisse Vorsichtsmafsregeln beachtet. Die Methode besteht darin, dafs man 0,2 g des gepulverten Fluorits mit 3 g SiO_2 und 40 ccm konz. H_2SO_4 auf 120—135° erhitzt und das entwickelte Siliciumtetrafluorid in 20 ccm einer 10%igen, frisch bereiteten Fluorkaliumlösung auffängt. Das gebildete Kaliumfluorsilikat fällt man aus der Lsg. mit 90%ig. A. Man mufs bei Ausführung der Methode vor allem vermeiden, dafs mit dem hindurchzuleitenden Luftstrom Feuchtigkeit in den App. tritt, und dafs H_2SO_4-Dämpfe in die Vorlage gelangen. Vf. giebt eine als brauchbar erprobte Apparatzusammenstellung an und beschreibt die Ausführung der Operationen eingehend. Da die Wände der Glasvorlage vom Fluorkalium leicht angegriffen werden, und sich unl. Additionsprodd. bilden, wählt man am besten ein Platingefäfs. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 825—29. 25/11. [3/9.] 1901.) FAHRENHORST.

Fritz Rieger, *Ein Beitrag zur Bestimmung der Phosphorsäure in organischen Substanzen.* Zur Bestimmung der P_2O_5 in der Milch empfiehlt Vf., dieselbe in der Platinschale zum Sirup einzuengen und dann in der bekannten Weise mit Na_2CO_3 und KNO_3 zu veraschen, oder aber die CARIUS'sche Methode in der Ausführung von KELLER anzuwenden. Die beiden Verff. liefern bei Milch übereinstimmende Werte. Man kann die Milch auch nach RITTHAUSEN mit Kupfersulfat u. Natronlauge ausfällen und den Nd. mit Soda u. Salpeter veraschen; der Nd. enthält den gesamten P der Milch — ein Beweis für die Richtigkeit der von SCHLOSSMANN aufgestellten Behauptung, dafs in die RITTHAUSEN'sche Fällung nicht nur die Eiweifskörper, sondern auch verschiedene andere Bestandteile — z. B. sämtliche Phosphorträger — der Milch eingehen. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 109—13. 16/11. [16/10.] 1901. Dresden. Lab. d. „Kinderpoliklinik mit Säuglingsheim".) BURIAN.

O. Petriccioli und **Max Reuter**, *Über die volumetrische Bestimmung des Antimons in salzsaurer Lösung mit Permanganat und die Anwendung dieser Methode auf alle in der Praxis vorkommenden Fälle.* Vff. kritisieren die bisher ausgearbeiteten gewichts- und mafsanalytischen Methoden zur Bestimmung des Antimons. Von ersteren ist die elektrolytische die genaueste; unbrauchbar sind die Methoden von BUNSEN, Wägung als Sb_2O_4, von CARNOT, Fällung durch Zn oder Fe, von TAMM, Fällung als Tannat. Die Wägung als Sb_2S_3 ist nur genau, wenn der Schwefelgehalt des gewogenen Nd. besonders bestimmt wird. Von den mafsanalytischen Methoden sind die Methoden von WEIL und KESSLER für den Betrieb zu langwierig, die Methode von MOHR ist zwar sehr genau, aber auch noch zu zeitraubend. Vff. haben die KESSLER'sche Methode zu einer schnellen und sehr genauen Betriebsmethode ausgestaltet. 0,5—5 g, je nach dem Antimongehalt, der fein gepulverten und gebeutelten Substanz wurden erst mit 50 ccm W., dann mit 50 ccm reiner konz. HCl übergossen, in einem Sandbade auf 70° erwärmt, bis alles Antimon gelöst ist, und filtriert, man wäscht zuerst mit HCl-haltigem, dann mit reinem W. nach, verd. das Filtrat nach Zusatz von etwas Weinsäure auf $^3/_4$ Liter, fällt als Sulfid bei 60—70°, filtriert, wäscht mit H_2S-haltigem W. nach, spült den Nd. mit h. W. in das ursprüngliche Fällungsgefäfs zurück, löst das Sulfid in ca. 50 ccm konz. HCl, erwärmt, bis kein H_2S mehr entweicht, ohne aber zu kochen, verd. dann mit W. bis zur weifsen Trübung, bringt dieselbe auf tropfenweisem Zusatz von verd. HCl eben in Lsg. und titriert mit $KMnO_4$. Empfehlenswert ist eine Lsg. von 5,27 g $KMnO_4$ im Liter, von welcher je 1 ccm, bei Anwendung von 1 g Substanz, genau 1% Sb angiebt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$5SbCl_3 + 16HCl + 2KMnO_4 = 5SbCl_5 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O.$$

Sobald das Antimon in Form von Sb_2O_4 vorhanden ist, mufs das betreffende Erz durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und S aufgeschlossen werden. Die Schmelze

löst man in h. W. auf, filtriert von etwa ausgeschiedenem FeS ab und fällt aus der Lsg. der sulfosauren Salze das Antimon als Sulfid auf Zusatz von Essigsäure. Das Antimonsulfid und der Schwefel werden mit etwas h. W. übergossen u. darin wenig $KClO_3$ gel., jetzt erst konz. HCl unter lebhaftem Umschütteln hinzugesetzt.

In Prodd. der Sublimation, Gemischen von Sb_2O_3 und Sb_2O_4, löst man 0,5 g in 100 ccm verd. HCl 1 : 1 u. titriert direkt ohne weitere Filtration. In einer zweiten Menge bestimmt man das Gesamt-Sb nach Schmelzen mit Schwefel und Soda und erhält Sb_2O_4 als Differenz beider Bestimmungen. Auch Schlacken müssen geschmolzen werden. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1179—83. 19/11. 1901. Rosia [Prov. Siena] Toscana. Italien.) Woy.

Lehmann und **Strohé**, *Über Silikatanalysen.* Vff. wollen durch ihre Angaben Lücken in der Mitteilung von Stoermer (Chem.-Ztg. **25**. 809; C. **1901**. II. 898) ergänzen, welche nur geeignet sind, die von Stoermer gerügte Unsicherheit noch zu verschlimmern. Der Zeitraum bis zur Beendigung des Natronkaliaufschlusses hängt ganz von der Zus. des aufzuschließenden Materials ab u. kann bis 25 Min. dauern. Nur SiO_2-reiche Materialien kommen mit der 1—2-fachen Menge Natronkali in etwa 10 Min. zum klaren Fluß. Thonerdereiches Material braucht die 2—3-fache Menge Natronkali. Als beste Fällungsweise von Al_2O_3 und Fe_2O_3 hat sich bisher ergeben: Man nehme 200 ccm des auf 500 ccm aufgefüllten Filtrats der Kieselsäure, oxydiere mit 2 Tropfen Salpetersäure oder Bromwasser, füge Filterschleim hinzu, um das Absetzen des Nd. zu beschleunigen, erwärme auf ca 70°, versetze die Fl. mit einigen Tropfen chemisch reiner Lackmustinktur und fälle mit Ammoniak bis zur beginnenden Violettfärbung, darauf koche man auf, gebe 2—3 Tropfen konz. Essigsäure hinzu, um den etwa mit gerissenen Kalk in Lsg. zu bringen, lasse bis auf ca. 70° erkalten und fälle wiederum mit Ammoniak wie oben. Der Nd. ist so lange mit sd. W. unter ständigem Aufrühren zu waschen, bis ein Tropfen des Filtrats auf dem h. Platinblech keinen Rückstand zurückläßt. Das eingeengte Filtrat ist vor dem Fällen des Kalkes nochmals mit NH_3 auf Al_2O_3 zu prüfen. Seger hat niemals Mg als Platintiegelbeschädiger bezeichnet, sondern nur die Phosphorsäure.

Gänzlich mißglückt ist Stoermer die Angabe über die Bestimmung des Eisens. Vff. empfehlen, den ausgewaschenen Nd. von Al_2O_3 + Fe_2O_3 durch verd. Schwefel in einem Erlenmeyerkölbchen zu lösen, durch Zink zu reduzieren und mit $KMnO_4$ zu titrieren. Zur schnellsten Bestimmung der Alkalien schließen Vff. 5 g Substanz mit 6 ccm konz. Schwefelsäure u. 30 ccm Flußsäure auf, füllen den Rückstand auf 500 ccm, fällen in 100 ccm Eisen, Thonerde und Kalk, führen den Rest als Sulfat und bestimmen in ihm die Magnesia als Pyrophosphat. Die Differenz der Sulfate wird mit dem Faktor 0,54 auf K_2O berechnet. Bei der Stoermer'schen Fällungsweise von Fe, Al und Ca als Oxalate bleibt ein Teil der Thonerde in Lsg. (Chem.-Ztg. **25**. 1031—32. 20/11. 1901.) Woy.

George Auchy, *Bemerkung über die Bestimmung von Silicium in Stahl.* Drown's Methode der Siliciumbestimmung in Eisen, welche auf der Anwendung von Salpetersäure und Schwefelsäure beruht, giebt für Stahl in der Regel zu niedrige Resultate, da ein relativ großer Teil der Kieselsäure von dem sich ausscheidenden Eisensulfat umhüllt und so vor der dehydrierenden Wirkung der H_2SO_4 geschützt wird. Diese Fehlerquelle fällt fort bei der alten schwedischen Methode, bei welcher nur Schwefelsäure allein angewandt wird, und Vf. empfiehlt daher diese Methode speziell für die Bestimmung von Silicium in Stahl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 817—20. 25/11. [26/8.] 1901. Philadelphia. Laboratory of Henry Disston & Sons' Steel Works.) Fahrenhorst.

Harry E. Walters, *Ammonpersulfat als Ersatz für Bleisuperoxyd bei der kolori-*

metrischen Bestimmung von Mangan. Vf. hat die von MARSHALL (Chem. News **83**. 76; C. **1901**. I. 705) angegebene Methode der Oxydation von Mangansalzen durch Ammonpersulfat in Ggw. von Silbernitrat zu $KMnO_4$ weiter bearbeitet. 0,02 g Silbernitrat sind die günstigste Menge dieses Salzes. Bei Stahl löst man 0,2 g der zu untersuchenden Probe, daneben die gleiche Menge eines Stahls mit bekanntem Mangangehalt durch je 10 ccm Salpetersäure D. 1,20 im Wasserbade, giebt 15 ccm einer Lg. von 1,33 g $AgNO_3$: 1 l W. hinzu und sofort 1 g Ammonpersulfat, erhitzt bis zur beginnenden Oxydation im Wasserbade und stellt dann in k. W. ein. Nach etwa 5 Minuten kann man kolorimetrisch vergleichen. Bei mehr als 0,75% Mn werden nur 0,1 g Substanz genommen. Ebenso untersucht wird Roheisen, Schlackenlg. ist zu filtrieren.

Eigenartig war die Beobachtung, daſs feucht gehaltenes Salz die Rk. sehr scharf u. schnell gab, dagegen trocknes Salz nur unvollkommen, so daſs Vf. zur Persulfatflasche 10 ccm W. zufügt. Die Silberlg. stellt man sich besser durch Lösen von 33,25 g $AgNO_3$: 500 ccm her und verd. hiervon zum Gebrauch 10 ccm : 500 ccm. Die Methode hat sich im Duquesnestahlwerk bestens bewährt. (Chem. News **84**. 239—40. 15/11. 1901.) WOY.

Fred. Ibbotson und **Harry Brearley**, *Maſsanalytische Bestimmung des Mangans.* Im Anschluſs an ihre frühere Untersuchung (Chem. News **82**. 269; C. **1901**. I. 134) haben die Verfasser die von REDDROP und RAMAGE (J. Chem. Soc. London **67**. 268; C. **95**. I. 1042; RAMAGE, Chem. News **84**. 209; C. **1901**. II. 1216) vorgeschlagene Methode der Bestimmung des Mangans durch Oxydation mit Natriumbismutat und maſsanalytische Messung der entstandenen Übermangansäure geprüft. Es ist nicht zweckmäſsig, das Filtrat vom Wismutat mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd zu versetzen und dieses zurückzumessen, weil das Wasserstoffsuperoxyd zum Teil durch das Ferrisulfat zerstört wird. Die Vff. empfehlen die Best. der Übermangansäure durch Ferrosulfat. Man l. 1,1 g des Metalls in 35 ccm Salpetersäure D. 1,20, fügt zur gekühlten Lg. das Bismutat in kleinen Mengen zu, bis die Permanganatfärbung bestehen bleibt, oder beim Kochen Manganoxyd auftritt, klärt mit wenig Wasserstoffsuperoxyd, schwefliger S. oder Ferrosulfat, kühlt, fügt 10 ccm W. und viel Bismutat hinzu, bis ein beträchtlicher Teil desselben unzersetzt bleibt, filtriert, wäscht mit 3—4%iger Salpetersäure, giebt einen Überschuſs von Ferroammonsulfatlsg. zum Filtrat und miſst mit Permanganatlsg. zurück. Chrom wird allerdings durch das Bismutat ebenfalls oxydiert, und die Chromsäure würde auch Ferrosulfat verbrauchen. Die Oxydation des Chromoxyds ist aber so langsam, die des Mangans so schnell, daſs, wenn man das Bismutat nicht zu lange einwirken läſst, der Chromgehalt nicht stört. Wolfram stört nur insofern, als der Nd. leicht durch das Filter geht, wenn Flussäure zu der Aufschlieſsung des Wolframeisens angewandt wurde. Man muſs in solchen Fällen die Flussäure vorher durch Schwefelsäure austreiben. In Ggw. von Molybdän sind die Resultate zu hoch. Bei Ggw. von Titan oder Vanadin stört die intensive Farbe von deren Superoxyden, wenn man Wasserstoffsuperoxyd zur Reduktion der Übermangansäure anwendet. Zugleich ist der Verbrauch an Permanganat beim Zurückmessen zu klein, weil dieses mit den Superoxyden von Titan und Vanadin weniger leicht reagiert als mit Wasserstoffsuperoxyd. Vanadin stört allerdings auch die Resultate bei Reduktion mit Ferroammonsulfat, weil das V_2O_4, das durch Reduktion mit Ferroammonsulfat gebildet wird, sich durch Permanganat nur langsam oxydiert. Doch ist der Fehler nicht beträchtlich. Will man an Bismutat sparen, so kann man das, was von einer früheren Best. unverbraucht auf dem Filter geblieben ist, wieder für eine neue Best. verwenden. (Chem. News **84**. 247—48. 22/11. 1901. Bower Road. Sheffield.)

BODLÄNDER.

Lawrence Dufty, *Maßanalytische Bestimmung des Mangans.* Man kann die Manganbestimmung nach dem Verf. von REDDROP und RAMAGE (J. Chem. Soc. London **67**. 268; C. **95**. I. 1042) dadurch beschleunigen, daß man die Übermangansäure kolorimetrisch bestimmt und damit zugleich die kolorimetrische Kohlenstoffbestimmung verbindet. Man l. 0,1 g Stahl in 2—3 ccm Salpetersäure, bestimmt den Kohlenstoff kolorimetrisch, verdünnt mit 20—25 ccm Salpetersäure, fügt 0,2 g Bismutat zu und vergleicht die Färbung mit der einer Lsg., die man durch gleiche Behandlung einer Probe Manganstahl von bekanntem Gehalt erhalten hat. Der Wassergehalt der Säure kann in erheblichen Grenzen variieren. (Chem. News **84**. 248. 22/11. 1901. Sheffield. Continental Steel Works.) BODLÄNDER.

E. Riegler, *Eine einfache, rasch ausführbare, gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Chloride, der Chlorwasserstoffsäure, des Silbers und der Phosphate.* — 1. Bestimmung der Chloride. Behandelt man Silberchlorid mit Hydrazinsulfat u. Natronlauge, so scheidet sich das Silber in metallischem Zustande aus, u. Stickstoff wird frei nach der Formel:

$$4AgCl + N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + NaOH = 4Ag + 4NaCl + Na_2SO_4 + 6H_2O + N_2.$$

Vf. hat jedoch gefunden, daß 1 Teil Stickstoff nur 20,2, statt den theoretisch geforderten 20,424 Teilen entspricht. Man fällt die salpetersaure Lsg. der Chloride mit 5%ig. Silbernitrat, filtriert das Chlorsilber ab, wäscht es aus, giebt es mit dem Filter in das Entwickelungsgefäß des KNOP-WAGNER'schen Azotometers, giebt etwa 30 ccm W. u. eine Messerspitze, etwa 0,5 g, krystallisiertes Hydrazinsulfat zu. In das innere Gefäßchen läßt man vorsichtig mittels Pipette 10 ccm einer 10%ig. Natriumhydroxydlsg. einfließen. Zers., Ablesen und Berechnung des Stickstoffs geschehen in üblicher Weise. Die Menge der Chloride soll 1 g AgCl nicht übersteigen. Umgekehrt kann man Silber ebenso als AgCl fällen und bestimmen.

2. Bestimmung der Phosphate. Wird eine mit Salpetersäure angesäuerte Lsg. von Silberphosphat mit Chlornatrium versetzt, so wird Chlorsilber ausgefällt:

$$Ag_3PO_4 + 3NaCl = Na_3PO_4 + 3AgCl,$$

demnach entsprechen 1 Molekül P_2O_5 6 Moleküle Chlorsilber. Statt der geforderten 3,37 mg P_2O_5 entspricht aber 1 mg N thatsächlich nur 3,33 mg. Die Überführung der Phosphate in Silberphosphat führt Vf. nach CHRISTENSEN aus. (Z. anal. Ch. **40**. 633—38. November. 1901.) WOY.

C. Neuberg und **H. Wolff**, *Über den Nachweis von Chitosamin.* Im Tier- und Pflanzenreich sind Chitin und ähnliche amidierte Polysaccharide ziemlich weit verbreitet, welche bei der Hydrolyse *Chitosamin*, $HO \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot OH]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CHO$, liefern. Letztere Aminohexose wurde auch unter den Spaltungsprodd. verschiedener Proteïnstoffe aufgefunden; ihr Nachweis als Benzoylverb. nach FR. MÜLLER ist jedoch nur dann mit Sicherheit möglich, wenn so große Materialmengen zur Verfügung stehen, daß das Chitosamin aus seiner Benzoylverb. regeneriert werden kann. — Verss., gut krystallisierende Hydrazone des Aminozuckers zu bereiten, hatten, wie auch die Überführung in Imidazolderivate mittels Phenyl- und Allylsenföl, nur bei Anwendung von reinem Material Erfolg. Dagegen gelang der Nachweis des Chitosamins immer durch Oxydation zu *Norisozuckersäure;* bei Ggw. anderer Spaltungsprodd. von Proteïnstoffen wurde die S. als Bleisalz gefällt, letzteres mit H_2S zerlegt und die Lsg. mit Cinchonin oder Chinin vermischt, wodurch wl., sehr schön krystallisierende Salze gewonnen wurden. Dieses Verf. ist auch bei Substanzen anwendbar, welche das Chitosamin in Verb. mit anderen kohlehydratartigen Substanzen enthalten, z. B. mit Glucuronsäure im *Chondrosin*, $HO \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot OH]_3 \cdot CH(CHO) \cdot N : CH \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot COOH$, und mit Gulose im *Paramucosin*, $HO \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot OH]_3 \cdot CH(CHO) \cdot N : CH \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$; es gestattet ferner die Trennung des Chitos-

amins vom *Galaktosamin*, welches nach F. N. SCHULZ ebenfalls in gewissen Eiweifskörpern vorkommt, bei der Oxydation jedoch *Schleimsäure* liefert. Glucuronsäure und Gulose geben bei der Oxydation gewöhnliche *Zuckersäure*. Die genannten drei Dicarbonsäuren lassen sich leicht nebeneinander nachweisen: Zuckersäure u. Schleimsäure vereinigen sich mit Phenylhydrazin zu Verbb., welche im Gegensatz zum Norisozuckersäurephenylhydrazid wl. sind. Die Alkaloidsalze der Zuckersäure sind sehr viel leichter l., als die entsprechenden Norisosaccharate; die Schleimsäure unterscheidet sich von den beiden anderen SS. durch ihr optisches Verhalten und ihre Schwerlöslichkeit. — *Chitosaminchlorhydrat-p-nitrophenylhydrazon*, $HO \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot OH]_3 \cdot CH(NH_2 \cdot HCl) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Mkr. hellgelbe Nadeln aus W + A., die sich bei 202° dunkel färben u. bei 210° unter Gasentw. zers.; die hellgelbe wss. Lsg. wird durch fixe Alkalien tiefrot, durch Kohlensäure u. Ammoniak rosa gefärbt (BAMBERGER'sche Rk.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1803; C. **99**. II. 200); wl. in A., Pyridin, sonst unl.; $[\alpha]_D = -75°$. — Das analoge *Bromhydrat*, $C_{12}H_{19}O_6N_4Br$, ist weniger beständig und etwas leichter l. als das Chlorhydrat; es zers. sich langsam

I. $$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad HC-N(C_6H_5)-C \cdot SH \\ HO \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot OH]_3 \cdot C \text{———————} N \end{array}$$ II. $$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad HC-N(C_6H_5)-C \cdot SH \\ C_4H_9O_4 \cdot C \text{———————} N \end{array}$$

oberhalb 190°. — Schüttelt man eine konz., wss., mit der äquivalenten Menge Na-Bicarbonat versetzte Chitosaminsalzlsg. mit Phenylsenföl, so erfolgt keine Vereinigung; in alkoh. Lsg. entsteht im wesentlichen *Phenylsulfourethan*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$; in Acetonlsg. erhält man dagegen, wie auch mit freiem Chitosamin, *α-Tetraoxybutyl-4-phenylimidazolyl-μ-merkaptan* (I.); durchsichtige, derbe Prismen aus A.; federförmige, lange Nadeln aus W.; F. 208°; ll. in h. A., W.; wl. in wasserfreiem Aceton; unl. in Essigester, Bzl.; $[\alpha]_D = +58° 20'$; reduziert FEHLING'sche Mischung oder ammoniakal. Ag-Lsg. nicht; besitzt schwach saure Eigenschaften; die konz. wss. Lsg. giebt mit Ag-Nitrat einen weifsen, flockigen, in h. W. l. Nd., mit Cu-Sulfat eine dunkelbraune, in h. W. mit hellgrüner Farbe l. Fällung u. mit $HgCl_2$ farblose Flocken; von w. konz. Schwefelsäure wird das Merkaptan unter Entw. von SO_2 zers. — Das mit Allylsenföl in Acetonlsg. bereitete *α-Tetraoxybutyl-v-allylimidazolyl-μ-merkaptan* (II.) ist etwas leichter l.; langgestreckte Prismen, F. 138°. — *Norisozuckersaures Cinchonin*, $C_6H_{10}O_8(C_{19}H_{22}ON_2)_2 + 2H_2O$. Derbe Prismen, bezw. biegsame Nädelchen aus W., F. 208°; wl. in k. W., h. A.; unl. in Aceton, Chlf., Essigester, Bzl.; $[\alpha]_D = +175°$. — *Norisozuckersaures Chinin*, $C_6H_{10}O_8(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2$. Dem Cinchoninsalz sehr ähnlich; F. 207°; $[\alpha]_D = -125°$. — *Norisozuckersaures Brucin*, $C_6H_{10}O_8(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2$. Feine Nädelchen aus 30%ig. A., F. 199°; etwas leichter l. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3840—46. 23/11. [12/11.] 1901. Chem. Lab. d. patholog. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

A. J. J. Vandevelde und **F. Leperre**, *Über die Bestimmung des Klebers im Weizenmehl.* Um den Klebergehalt eines Mehls zu finden, bestimmt man meist seinen Gehalt an Stickstoff nach der KJEDAHL'schen Methode; die gefundene Zahl, multipliziert mit 6,25, zeigt die Menge der im Mehl enthaltenen Eiweifsstoffe an. Nach den Unterss. der Vff. giebt dies Verf. falsche Resultate, da zwischen dem Gesamteiweifsgehalt des Mehls und seinem Gehalt an Kleber erhebliche Differenzen bestehen können. Dagegen hat sich folgendes Verf. als zuverlässig erwiesen. 50 g Mehl werden mit 25 ccm W. zu einem Teig geformt und unter einem Strahl strömenden W. bis zur Gewichtskonstanz mit der Hand geknetet; das so gewonnene Prod. wird in einem Platinschälchen getrocknet und gewogen. (Handelingen van het vijfte Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te Brugge op 29 September 1901. 5 SS. Sep. v. Vf.) HENLE.

O. Lauenstein, *Zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung.* Vf. entfernt die

oft fest anhaftenden letzten Teile des Kupferoxydulnd. durch Abreiben mit einem Stückchen quantitativen Filtrierpapiers vor der Glas- oder Porzellanwand und verascht das Papierstückchen im Asbestrohr unter Durchleitung eines Luftstroms, indem er das noch auf der Saugflasche steckende Rohr erhitzt. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 1026—27. 15/11. 1901. Hannover.) Woy.

A. Gawalowski, *Apparat und Methode zur Ermittelung des Extraktionsgehaltes im Darrmalz.* Eine dickwandige, zur Sicherheit mit Draht umflochtene $1^1/_2$ Literflasche, welcher im Innenteil der Halswandung ein Glasgewinde eingepreſst ist, hat in einem dreifach durchbohrten Kork ein Hahnrohr bis fast auf den Boden mündend, dort seitlich gebogen, ein zweites, kurz unter dem Korke mündend, knieförmig nach oben gebogen und schliefslich ein Glasmanometer mit einer Skala, die 0—1 Atmosphären Überdruck anzeigt. Dieses ist mittels eines Geissler'schen Hahnes absperrbar. 100 g Malzschrot und 1 l W. werden in die Flasche gebracht, alle Hähne geschlossen, im Wasserbade anfangs bei 55° und von 5—5° aufwärts bis 75° verzuckert bei nicht mehr als $^3/_4$ Atmosphärenüberdruck. Durch das zum Boden reichende Rohr läfst man vorsichtig einen Tropfen Würze austreten und macht die Jodprobe und so fort, bis die Verzuckerung beendigt ist. Hierauf heizt man das Wasserbad auf 100° und etwa 1 Atmosphäre Überdruck, läfst dann erkalten, öffnet die beiden Hahnrohre, am kurzen saugend, dreht schliefslich die Flasche um und läfst die Würze ausfliefsen. Die klare, ev. noch durch Papier filtrierte Würze wird aräometrisch oder gewichtsanalytisch untersucht. Das Resultat mit 10 multipliziert giebt die Prozente an Extrakt in dem untersuchten Malze an. Der App. ist durch A. Kreidl, Prag, zu beziehen. (Z. anal. Ch. **40**. 641—43. November [Juni] 1901. Raitz b. Brünn. Mähren.) Woy.

Guglielmo Ruini, *Über den Nachweis und die klinische Bestimmung der Glucose im Urin mittels o-Nitrophenylpropiolsäure.* Vf. führt die bekannte Rk. zum Nachweis von Zucker durch kurzes Kochen der betreffenden Probe mit einer alkal. Lsg. der o-Nitrophenylpropiolsäure in der Weise aus, dafs er die Probe sofort nach dem Abkühlen mit Chlf. versetzt, das sich bei Ggw. von Zucker durch das gebildete Indigotin (Blau- bis Grünfärbung der Fl.) mehr oder weniger intensiv violett färbt. Noch deutlicher tritt diese Rk. ein, wenn die Harne vorher durch neutrales Bleiacetat geklärt werden, was bei Ggw. von H_2S oder Sulfiden unumgänglich ist. Eiweifs, Peptone etc., ferner Harn-, Hippursäure, Pigmente, die verschiedenen Salze sind ohne Einfluſs auf das Eintreten der Rk., doch geben anscheinend auch andere Substanzen, wie Kreatinin und Glucuronsäure, unter Umständen bei Anwendung gröfserer Mengen von Urin die Indigork., zumal sie durch neutrales Bleiacetat nicht vollständig gefällt werden, wohl aber durch Quecksilbersalze. Unter Berücksichtigung dieser und noch anderer Kautelen liefert aber diese Methode, besonders bei wenig diabetischen Harnen, klinisch verläfsliche Resultate, wofern man sich vor der eigentlichen quantitativen Bestimmung mittels des Nylander'schen Reaktivs über die ungefähre Menge des Zuckers orientiert und unter Umständen den Harn dementsprechend mit W. verd. Vf. giebt eine Tabelle an, die anzeigt, welche Menge Zucker (von 0,2—5 g in 100 ccm Harn) der zur Violettfärbung des Chlf. erforderlichen Tropfenzahl des Urins entspricht. Das Reaktiv hält sich besonders gut bei einer Lsg. von 0,3 g o-Nitrophenylpropiolsäure in 100 g 6%iger NaOH. (Boll. Chim. Farm. **40**. 753—58. 1901. Istituto psichiatrico di Reggia Emilia.) Roth.

G. Denigès, *Über eine Methode zur vollkommenen Zerstörung der organischen Substanzen, anwendbar zum Nachweis der Mineralgifte insbesondere von Arsen und Antimon.* Zur Zerstörung von Fleischstücken etc. für den Nackweis geringer Mengen von Metallen empfiehlt Vf. die Oxydation mit HNO_3 (D. 1,40) unter Zusatz von

2%ig. $KMnO_4$-Lsg. Die genaue Beschreibung der Arbeitsweise, welche je nach der Art der zu zerstörenden Substanzen etwas geändert wird, ist in einem kurzen Auszuge nicht gut wiederzugeben und sei auf das Original verwiesen. Die Methode ist allgemein anwendbar, auch zur Zerstörung von *Kakodylverbb.* Vf. beschreibt außer der allgemeinen Methode auch noch genauer die Abänderungen, welche bei der Analyse von *Haaren*, *Nägeln*, *Knochen*, *Milch*, *Harn*, *Wein*, *Glycerin*, *Methylenblau* etc. zu beachten sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 945—53. 20/11. 1901.) Hesse.

Hugo Borntträger, *Technische rasche Analyse des hellen und dunklen Torfes.* Außer Stickstoff, der im hellen Torf zumeist 1—1,5, im schwarzen Torf 1,5—2,5% beträgt, bestimmt Vf. in hellem Torf W., Faser und die Zucker-, resp. Melasse bildenden löslichen Stoffe, im schwarzen Torf W., Faser und Humussäure. Das W. wird durch Trocknen bei 110° gefunden. Von hellem Torf wurden 5 kg Torf in einem Dampfdruckfilter mit 2 kg W. 5 Stunden unter 5 Atmosphären Dampfdruck behandelt, die Brühe bei 2 Atmosphären Druck abgelassen und eingedampft. Der Rückstand im Druckfilter wird durch eine Schraubenpresse ausgepreßt und dann die Faser bei 110° C. getrocknet und gewogen, die Lauge wird eingedampft. Vom schwarzen Torf werden 5 kg Torf, 0,8 kg Pottasche, 3 kg W. 5 Stunden im Druckfilter bei 5 Atmosphären mit gespanntem Dampf behandelt, die Lauge bei 2 Atmosphären abgelassen, und die Faser bei 110° C. nach Auspressen gewogen. Kennt man den Wassergehalt, der lufttrocken zumeist 20% beträgt, und den Gehalt an Faser, so ergiebt die Differenz die Humussäure ziemlich genau. Schwarzer Torf hat 25—60% Humussäure, 30—60% Faser. Die Analyse dauert 2 Tage.

Die Melasse dient als Futter für Fettvieh, die Faser zur Herstellung von Pappe und die Humussäure als Desinfiziens. Der Heizwert der Torfbriketts richtet sich nach dem Gehalt an Humussäure, indem Humussäure fast 3½ mal soviel Kohlenstoff enthält als Cellulose, ihr chemisch gebundenes W. in der Hitze sehr leicht verliert und in Kohlenstoff übergeht, was bei der Faser nicht der Fall ist. (Z. anal. Ch. **40**. 639—41. November [Juli] 1901. Hannover.) Woy.

P. Beck, *Eine Modifikation des Schumann'schen Apparates zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Cement.* Vf. füllt den Schumann'schen App. statt mit Terpentinöl mit Tetrachlorkohlenstoff und schließt zur Vermeidung einer Verflüchtigung das obere trichterförmig erweiterte Ende des App. durch einen eingeschliffenen Stöpsel. Meßrohr und Gefäß sind in eigenartiger Weise verbunden, welche wiederholt Nullpunkteinstellung gestattet, so daß 4 und mehr Bestimmungen aneinander anschließend ausgeführt werden können. Der App. ist durch C. Desaga, Heidelberg, zu beziehen. (Z. anal. Ch. **40**. 646—49. November [Juli] 1901. Wiesbaden. Mitteil. aus dem chem. Lab. von Fresenius zu Wiesbaden.) Woy.

P. Beck, *Untersuchung von Mischungen aus Portlandcement und Schlackenmehl.* Die Arbeit schließt sich den Arbeiten von R. u. W. Fresenius (Z. anal. Ch. **32**. 433) an. Die verwendete Cementprobe des Heidelberger Portlandcementwerkes, vormals Schifferdecker & Söhne, hatte folgende Zus.: 22,0% SiO_2, 3,13% Fe_2O_3, 6,61% Al_2O_3, 59,20% CaO, 2,56% MgO, 1,63% K_2O, 0,45% Na_2O, 11,76% SO_3, 1,06% CO_2, 0,22% P_2O_5, 0,44% FeO, 0,02% TiO_2, 0,55% organische Substanz (Kohle), 0,48% Feuchtigkeit. Das Schlackenmehl enthielt 2,71% Sulfidschwefel und 0,58% Schwefelsäure, SO_3. Die D. des Cements war bei ungeglühter Substanz 3,003, geglühter Substanz 3,3172, des Schlackenmehls ebenso 2,517 und 2,667, des Cements mit 20% Schlackenzusatz 2,998 und 3,084, 40% Zusatz 2,801 und 2,937, 60% Zusatz 2,688 und 2,822, 80% Zusatz 2,596 und 2,762.

Beim Kochen mit W. wird Cement derart zers., daß sowohl Calciumhydroxyd als freie Alkalien gelöst werden. Die alkal. Rk. der wss. Lsg. ist somit nicht allein

durch die Ggw. von Calciumhydroxyd, sondern auch von freien Alkalien bedingt. Die Alkalität der wss. Lsgg. obiger Mischungen fiel für 0,5 g Substanz von 4,43 ccm $^1/_{10}$ n. HCl in reinem Cement auf 0,25 ccm in Schlackenmehl. Bei Bestimmung des Chamäleonverbrauches nach die Überschufsmethode wurden nicht ganz übereinstimmende Resultate erhalten, indem ein Teil des Sulfidschwefels der Wirkung des Permanganats entging und als H_2S aus der Fl. entwich. Vf. schlämmt deshalb die abgewogene Substanz in einem $^1/_2$ l Erlenmeyerkolben in 50 ccm W. auf, setzt noch 100 ccm W. zu, dann unter beständigem Umschütteln einen Überschufs von Permanganatlsg., dann erst 50 ccm verd. Schwefelsäure in kleinen Portionen unter stetem Umschütteln der Fl., schliefslich bis zur Farblosigkeit eine Lsg. von MOHR'schem Salz (66 g im Liter), deren Überschufs zurücktitriert wird.

Zur Bestimmung des Sulfidschwefelgehaltes hat Vf. eine einfache Methode ausgearbeitet. Dieselbe beruht darauf, dafs erstens der Chamäleonverbrauch, wie oben angegeben, bestimmt wird, zweitens aber auch der Chamäleonverbrauch, nachdem der Sulfidschwefel in Form von Kadmiumsulfid aus der Fl. entfernt ist. Die wie oben aufgeschlämmte Probe wird mit 1—2 g reinem, chlorfreiem Kadmiumcarbonat, 100 ccm W. und in kleinen Portionen mit 50 ccm verd. Schwefelsäure versetzt, gut durchgeschüttelt, dann die Luft des Kolbens durch CO_2 verdrängt, der gut verkorkte Kolben sich selbst überlassen, bis die Lsg. in demselben klar geworden ist, darauf dieselbe durch ein doppeltes Filter filtriert und das Filtrat sofort mit einer Chamäleonlsg. titriert, welche aus der gewöhnlichen Chamäleonlsg., deren Tagestiter bestimmt worden ist, durch Verdünnen auf das fünffache Vol. erhalten wird. Vermutlich wird diese Differenzmethode auch bei der Bestimmung von Schwefel in Roheisen, bei der Bestimmung von Schwefelnatrium im rohen Schwefelnatrium und bei vielen anderen Bestimmungen von Sulfidschwefel neben anderen durch Permanganat oxydierbaren Körpern gute Dienste leisten. Auch Kadmiumsulfat oder Salze anderer Metalle, welche in SS. unlösliche Sulfide geben, sind anwendbar. (Z. anal. Ch. **40**. 649—66. November. [August] 1901. Wiesbaden. Mitt. aus dem chem. Lab. von FRESENIUS in Wiesbaden.) WOY.

Leo Liebermann, *Apparat und Verfahren zur Bestimmung der Qualität des Weizenklebers*. Vf. beurteilt die Güte eines Weizenmehles hinsichtlich seiner Backfähigkeit aus dem Vol., welches der aus 20 g Mehl ausgewaschene Kleber in einem auf 170° C. erhitzten Ölbade erreicht. Die Ausdehnung von 348 ccm wird gleich 100 gesetzt und die Wertzahl W eines gegebenen Mehles nach der Formel $W = \frac{K \cdot 100}{348} = 0{,}285\ K$ berechnet, worin K das Vol. des aus 20 g Mehl gewinnbaren und erhitzten Klebers in Kubikzentimetern bedeutet. Der zur Verwendung kommende App. kann für 48 Kronen durch CALDERONI & COMP., Budapest VI, Kleine Brückgasse 8, bezogen werden. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 1009—16. 15/11. 1901. Budapest.) WOY.

Bibliographie.

Buchka, **K. v.**, Lehrbuch der analytischen Chemie. 2. Auflage (2 Teile). Teil I: Qualitative Analyse. Wien 1901. gr. 8. XV und 264 SS. mit 1 kolorierten Spektraltafel und 8 Übersichtstafeln. Mark 7.

— Die Nahrungsmittelgesetzgebung im Deutschen Reiche. Sammlung der Gesetze und wichtigsten Verordnungen betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen, nebst den amtlichen Anweisungen zur

chemischen Untersuchung derselben. Berlin 1901. 8. XX und 276 SS. kart. Mark 4.

Bunge, G. v., Lehrbuch der Physiologie des Menschen. Band II: Ernährung, Kreislauf, Atmung, Stoffwechsel in 36 Vorträgen. Leipzig 1901. gr. 8. VIII und 592 SS. mit 12 Abbildungen. Mark 15.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände. 389 u. 600 SS. mit 79 Abbildungen. Mark 25.

Claassen, H., Die Zuckerfabrikation, mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes. Magdeburg 1901. gr. 8. XI u. 335 SS. Leinenband. Mark 15.

Cohen, E., Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie. Leipzig 1901. gr. 8. VIII u. 249 SS. mit 49 Holzschnitten. Mark 8.

Dumesnil, E., Sur une méthode de détermination de la densité des corps solides applicable à l'étude des Précipités. Lons-le-Saunier 1901. gr. in-8. 92 pg.

Eder, J. M., Ausführliches Handbuch der Photographie, 5 Bände. Band I nebst Ergänzungsband, II u. IV in 2., Band III in 5., gänzlich umgearbeiteter u. vermehrter Auflage. (In 60 Lieferungen.) Halle 1901. gr. 8. Mit Tafeln u. Abbildungen. — Liefg. 1: SS. 1—64 (v. Band III). Jede Liefg. Mark 1.

Band III (15 Liefgn.) enthält: Photographie mit Brom- u. Chlorsilbergelatine.

Encyclopédie, Petite, de Chimie industrielle. Publiée sous la direction de **F. Billon.** (30 volumes.) Vols. 18 et 19: L'industrie des gaz; le pétrole. Paris 1901. 12. av. figures.

Fischer, F., Taschenbuch für Feuerungstechniker. Anleitung zur Untersuchung u. Beurteilung von Brennstoffen und Feuerungsanlagen. 4., umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1901. 8. 144 SS. mit Abbildungen. Leinenband. Mark 3.

Gattermann, L., Die Praxis des organischen Chemikers. 5. Auflage. Leipzig 1902. gr. 8. X u. 338 SS. mit 91 Abbildungen. Leinenband. Mark 6,80.

Häring, J., Grundzüge der kinetischen Gastheorie. Mödling 1900. 8. 22 SS.

Hübl, A. v., Die Entwickelung der photographischen Bromsilbergelatineplatte bei zweifelhaft richtiger Exposition. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage. Halle 1901. 8. VII u. 70 SS. mit 1 Tafel. Mark 2,40.

Jaeger, W., Die Normalelemente u. ihre Anwendung in der elektrischen Meßtechnik. Halle 1901. gr. 8. Mark 5.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen u. angewandten Chemie. Herausgegeben von **R. Meyer.** Jahrgang X: 1900. Braunschweig 1901. gr. 8. XII u. 565 SS. In Leinenband Mark 15.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **G. Bodländer.** Für 1897. Heft VII. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 49—74 u. 1921—2240. Mark 10.

Katalog der Bibliothek des **Kaiserl. Patentamtes.** 2. Ausgabe (1900). Berlin 1901. gr. 8. 1005 SS. Leinenband. Mark 20.

Liotard, E., Les Huiles essentielles. Partie II: Essences antiseptiques. Nice 1901. 12. 112 pg.

Lorenz, H., Neuere Kühlmaschinen; ihre Konstruktion, Wirkungsweise u. industrielle Verwendung. 3. Auflage. München 1901. 8. 374 SS. mit Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

Miethe, A., Lehrbuch der praktischen Photographie. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Halle 1901. gr. 8 mit Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

Neumann, B., Gasanalyse u. Gasvolumetrie. Anleitung für Versuche im chemisch-technischen Praktikum u. zum Selbststudium. Leipzig 1901. 8. Mit 116 Abbildungen. Mark 4.

Rawson, Chr., Gardner, W. M., and **Laycock, W. F.**, Dictionary of Dyes, Mordants, and other Compounds used in Dyeing and Calico-Printing. London 1901 roy. 8. bd. Mark 16,50.

Schifferer, A., Praktische Betriebskontrolle eines Mälzerei- u. Bierbrauereibetriebes. München 1901. 8. 304 SS. mit Abbildungen. Leinenband. Mark 9.

Schleicher, H., L'Acide carbonique liquide, son développement et ses applications dans nos diverses industries. Paris 1901. 8. 120 pg. av. 47 figures. Mark 4,50.

Schoop, M. U., Die industrielle Elektrolyse des Wassers u. die Verwendungsgebiete von Wasserstoff u. Sauerstoff. Stuttgart 1901. gr. 8. IV u. 54 SS. mit 22 Abbildungen. Mark 1,20.

Tappeiner, H. v., Lehrbuch der Arzneimittellehre und Arzneiverordnungslehre, mit besonderer Berücksichtigung der Deutschen und Österreichischen Pharmakopöe. 4., neu bearbeitete Auflage. Leipzig 1901. 8. Mark 7.

Van't Hoff, J. H., Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkt. München 1901. 8. 35 SS. mit 2 Tafeln u. Holzschnitten. Mark 2.

Wilhelmj, A., Geschichte der Chemie im 19. Jahrhundert. Berlin 1901. gr. 8. 144 SS. Mark 3,50.

Zeitschrift für Stärkeindustrie. Fachblatt für die Stärke-, Stärkezucker-, Sirup-, Dextrin- etc. Fabrikation. Leipzig. — Jahrgang 1901—1902 (12 Nrn.). Mark 5.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12 k. Nr. 125 695 vom 19/3. 1901. [4/12. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 99 684 vom 2/10. 97.,
vergl. I. Zus.-Pat. Nr. 104 747; C. 99. II. 1040.)

Johannes Felix Louis Ortt, Haag (Holland), *Apparat zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen.* Die eine, gemäfs Pat. 104 747 aus dicht nebeneinander angeordneten Nadeln oder Stiften bestehende Elektrode (Entlader) ist mit der anderen, aus einem Metallstab bestehenden Elektrode mit Hilfe auf diesem Metallstab befestigter, isolierender Träger in der Weise verbunden, dafs die beiden Elektroden ein abnehmbares Gesamtstück bilden, welches vollkommen von der Umhüllung, z. B. ein horizontal gelagertes Rohr, in welchem die z. B. zu ozonisierende Luft zirkuliert, unabhängig ist.

Kl. 12 k. Nr. 126 441 vom 1/5. 1900. [2/12. 1901].

Stafsfurter Chemische Fabrik, vormals Vorster & Grüneberg, Aktien-Gesellschaft, Stafsfurt, *Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanid.* Um bei der Darst. von Alkalicyanid durch Erhitzen von mit Alkalilauge getränkter und dann getrockneter Kohle in Ggw. von Ammoniak störende, die Ausbeute verringernde Nebenreaktionen infolge der von der Kohle beim Trocknen begierig aufgenommenen Luft zu vermeiden, wird das Trocknen der mit Alkalilauge getränkten Kohle unter Luftabschlufs vorgenommen.

Kl. 12 k. Nr. 126 442 vom 1/5. 1900. [6/12. 1901].

Stafsfurter Chemische Fabrik, vormals Vorster & Grüneberg, Aktien-Gesellschaft, Stafsfurt, *Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanid.* Das bei dem Verf. nach vorstehendem Patent erforderliche Tränken der in Ggw. von Ammoniak zu erhitzenden Kohle mit Alkalilauge geschieht in der Weise, dafs man die grob zerkleinerte Kohle dämpft, dann mit W. oder sehr verd. Lauge auskocht und nach der hierdurch erzielten vollständigen Entgasung mit einer starken Lsg. des betreffenden Alkalis so lange unter kontinuierlicher Zirkulation der letzteren tränkt, bis alles von der Kohle aufgesaugte W. durch Lauge von gewünschter Konzentration ersetzt ist. Hierauf wird die Kohle wie vorstehend (Pat. 126 441) unter Luftabschlufs getrocknet.

Kl. 12e. Nr. 125936 vom 16/12. 98. [10/12. 1901].

Charles Schenck Bradley, Avon, und **Charles Borrows Jacobs**, East-Orange (St. V. A.), *Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenreihe aus Metallcarbiden.* Während beim Eintragen von Carbid in geschmolzene Alkalien Alkalimetalle entstehen (vergl. Patentschrift 101374; C. **99**. I. 1118), erhält man KW-stoffe der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenreihe, wenn man ein Metallcarbid mit einem schmelzbaren Metallhydroxyd in äquimolekularen Mengen mischt, die Mischung schmilzt und eventuell noch höher erhitzt. Es bildet sich *Benzol* in überwiegender Menge bei einer Temperatur von 600—800°; zwischen 800 und 1000° bildet sich meistens *Naphtalin*, und zwischen 1000 und 1200° bildet sich in überwiegender Menge *Anthracen*. Bei diesen Temperaturen entstehen z. B. aus 171 Tln. Bariumhydroxyd und 161 Tln. Bariumcarbid 4,2 (bezw. 2,2 und 1,1) Tle. Benzol, 1,8 (bezw. 3,0 und 2,1) Tle. Naphtalin und 0,75 (bezw. 1,4 und 3,2) Tle. Anthracen. Die Entstehung des Benzols erfolgt nach der Gleichung:

$$3BaC_2 + 3Ba(OH)_2 = C_6H_6 + 6BaO.$$

Kl. 12e. Nr. 126959 vom 31/3. 98. [9/12. 1901].

Haarmann & Reimer, Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von β-Jonon*. Die durch Inversion des aliphatischen Citralidenacetessigesters und Verseifung des erhaltenen Inversionsprod. gemäfs Patent 124228 (C. **1901**. II. 1102) gewonnene *Cyklocitralidenacetessigsäure (Jononcarbonsäure)* spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure ab unter B. von β-Jonon. Man arbeitet am besten im Kohlensäurestrom und siedet nach beendeter Zers. das entstandene *β-Jonon* im Vakuum über.

Die gleiche Spaltung tritt allmählich auch beim Erhitzen der S. mit Alkalilauge ein.

Kl. 12e. Nr. 126960 vom 30/5. 99. [9/11. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 75062 vom 8/9. 93.;
frühere Zus.-Patente 123747 und 124228; vergl. C. **1901**. II. 1102.)

Haarmann & Reimer, Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von Acetyljonon*. Wie alle anderen Verbb. der Citralreihe läfst sich auch das Acetylpseudojonon (Citralidenacetylaceton) durch Einw. konzentrierter oder wenig verd. Schwefelsäure in ein isomeres Keton (bezw. ein Gemisch isomerer Ketone) überführen.

Das als Ausgangsmaterial benutzte *Acetylpseudojonon* wird gewonnen durch Kondensation von Citral beliebiger Herkunft und Acetylaceton nach einem der bekannten Verff. Ähnlich dem Citralidenacetessigester erleidet auch das Acetylpseudojonon beim stärkeren Erhitzen, z. B. auch bei Übersieden im Vakuum, eine Umlagerung in einen isomeren Körper, welcher bei 121—122° schm. und für die Darst. von Acetyljonon weniger geeignet ist.

Es empfiehlt sich daher, ein Übersieden des als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verf. dienenden Acetylpseudojonons zu vermeiden, zweckmäfsig entfernt man nur die leichter flüchtigen Verunreinigungen durch Behandeln mit Wasserdampf.

Das *Acetyljonon* bildet ein gelbliches Öl von angenehmem Geruch, D^{15}. 1,03, Brechungsindex etwa 1,521, Kp_{25}. 170—177°. Das Acetyljonon unterscheidet sich von Acetylpseudojonon durch niedrigeren Kp. und höheres D. Beim Erwärmen mit Alkalien spaltet es *Jonon* ab.

Kl. 12e. Nr. 126961 vom 22/1. 1901. [12/12. 1901].

Fritz Ullmann, Genf (Schweiz), *Verfahren zur Darstellung von o-o-Dinitrodiphenyl und seinen Derivaten*. Während die Lagg. von Diazoniumsalzen im allgemeinen bei der Einw. von Cuprohaloiden die entsprechenden Halogenverbb. liefern, bilden sich *o-o-Dinitrodiphenyl* und seine Derivate, wenn man die wss. Lag. von o-Nitrodiazoverbb. in der Kälte mit Cuprochlorid behandelt. Die nebenbei entstehenden Chlorderivate werden durch Behandeln mit Ammoniak wieder in die als Ausgangsmaterial verwendeten Amine übergeführt.

Die Beschreibung enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *2,2'-Di-*

nitrodiphenyl (F. 124°) aus o-Nitranilin. Aus *m-Nitro-p-toluidin* (F. 114°) entsteht *2,2'-Dinitro-4,4'-ditolyl*, gelbbraune Krystallblättchen, F. 139°, swl. in k. A., ll. in h. Eg. und Bzl.

Das aus *p-Chlor-o-nitroanilin* (F. 115°) dargestellte *2,2'-Dinitro-4,4'-dichlordiphenyl* bildet schöne, bräunlich gefärbte Nadeln, F. 136°, swl. in A., ll. in h. Eg. Das isomere *2,2'-Dinitro-5,5'-dichlordiphenyl*, aus *m-Chlor-o-nitroanilin* (F. 125°), bildet glänzende, gelbbraune Krystallnadeln, F. 170°, ll. in Eg., swl. in A. Aus nitroanilinsulfosaurem Ammonium ($NH_2 : NO_2 : SO_3NH_4 = 1 : 2 : 4$) gewinnt man *2,2'-Dinitro-4,4'-diphenyldisulfosäure*, deren Kaliumsalz in h. W. mit gelbbrauner Farbe ll.; beim Erkalten in gelblichen Blättchen, swl. in h. A., krystallisiert.

Kl. 12o. Nr. 127138 vom 21/3. 1901. [12/12. 1901].

Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Isatosäure*. Bei der Einw. von Hypochloriten auf Phtalimid in Ggw. von überschüssigem Alkali entsteht bekanntlich Anthranilsäure. Man erhält nun *Isatosäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot O\\ NH\cdot CO\end{matrix}$, wenn man *Phtalimid*, bezw. dessen Salze unter Vermeidung von überschüssigem Alkali in wss. Lsg., bezw. Suspension mit unterchlorigsauren Salzen behandelt.

Kl. 12p. Nr. 126340 vom 12/3. 1901. [2/12. 1901].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolons und seiner Derivate mit Amidooxybenzoësäureestern*. Während *Amidosalicylsäureester* nicht befähigt ist, sich mit *1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* und seinen basischen Derivaten zu vereinigen, bilden die *1,2,4-* und *1,2,5-Amidooxybenzoësäureester* mit jenen wohlcharakterisierte, salzartige Verbb. Die letztgenannten Ester verhalten sich somit wie Phenole, der Amidosalicylsäureester dagegen verhält sich wie Salicylsäureester.

Die neuen Verbb. aus den 1,2,4- und 1,2,5-Amidooxybenzoësäureestern erhält man, indem man diese mit 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon oder seinen Derivaten wie 1-Tolyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamido-5-pyrazolon in indifferentem Lösungsmittel zusammenbringt oder sie zusammenschmilzt.

Die Verb. aus gleichen Molekülen *1,2,4-Amidooxybenzoësäuremethylester* und *1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* bildet grofse, monokline Zwillingskrystalle, F. 82°. Die Verb. von *1,2,4-Amidooxybenzoësäuremethylester* und *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamido-5-pyrazolon* besteht aus schwach gelblich gefärbten, glänzenden Krystallen. Aus molekularen Mengen *1,2,5-Amidooxybenzoësäuremethylester* und *1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* erhält man eine Doppelverb. vom F. 93°. Ebenso gewinnt man Verbb. aus *1,2,5-Amidooxybenzoësäuremethylester* mit *1-p-Tolyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* u. *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamido-5-pyrazolon* gewonnen, welche bei 79—80°, bezw. 65—66° schm.; aus 1,2,4-Amidooxybenzoësäuremethylester mit 1-p-Tolyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon erhält man eine Verb., welche bei 86° schm.

Kl. 12p. Nr. 126444 vom 10/6. 1900. [7/12. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Überführung von α-Alphylidoanthrachinonen in akridinartige Substanzen*. Beim Behandeln von *α-Alphylidoanthrachinonen* und deren Substitutionsprodd. mit W. entziehenden Mitteln entstehen neue Verbb., die sich von den Ausgangsmaterialien durch einen mehr oder weniger ausgeprägten stärkeren basischen Charakter unterscheiden und wahrscheinlich Akridinderivate darstellen. Dem aus *α-Monoanilidoanthrachinon* dargestellten Prod. wird z. B. Formel I. zugeschrieben.

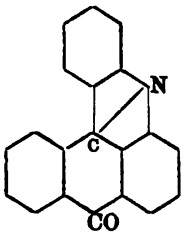
Als geeignete Kondensationsmittel werden genannt: Chlorzink, Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure etc. Bei Anwendung von Schwefelsäure ist deren Konzentration so zu wählen, dafs keine Sulfierung (vgl. Patent 84 509, Ber. Dtch. chem.

Ges. **29**. R. 370; C. **96**. I. 1286) eintritt. Beispielsweise ist eine Schwefelsäure von 60—80% H_2SO_4-Gehalt zur Kondensation vorzüglich geeignet.

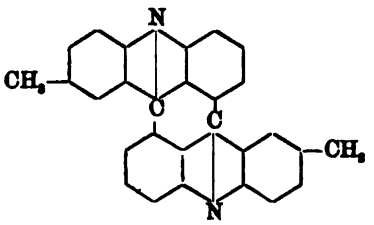
Die Rk. verläuft im allgemeinen glatt und liefert gute Ausbeuten, die so erhaltenen neuen Prodd. sind zum grofsen Teil durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Die neuen Prodd. besitzen eine grofse Reaktionsfähigkeit, und es lassen sich aus ihnen die verschiedensten neuen, zum Teil stark gefärbten Derivate erhalten, so dafs diese Reaktionsfähigkeit in Verb. mit ihrer leichten Herstellungsweise diese neuen Akridinderivate als technisch wertvolle Ausgangsmaterialien für die Darst. von Farbstoffen erscheinen läfst. Zum Teil sind die neuen Prodd. schon direkt als Farbstoffe verwendbar.

Das aus *α-Anilidoanthrachinon* dargestellte Akridinderivat bildet goldgelbe Blättchen, deren Lsg. in Pyridin citronengelb, in Eg. gelb u. in kons. Schwefelsäure blutrot gefärbt ist. Aus *α-p-Toluidoanthrachinon* entsteht die Verb. $C_{21}H_{13}ON$, gelbbraune Nadeln, l. in Pyridin mit goldgelber Farbe und grüner Fluoreszenz, swl. in Eg. mit gelber Farbe, l. in kons. Schwefelsäure in dünner Schicht mit olivgrüner Farbe. Das Akridinderivat aus *α-p-Toluidoanthrachinonsulfosäure* bildet ziegelrote Krystalle, wl. in Eg. mit gelber Farbe. Das Prod. aus *1,4,Di-p-toluidoanthrachinon* (aus Chinizarin und p-Toluidin) entspricht der Formel $C_{28}H_{20}ON_2$, dunkelrote Krystalle mit grünem Metallglanz, Lsg. in Pyridin orangerot, in Eg. kirschrot, in kons. Schwefelsäure kirschrot. Aus *1,5-Di-p-toluidoanthrachinon* (aus 1,5-Dinitroanthrachinon u. p-Toluidin) entsteht durch Einw. von Schwefelsäure die Verb. $C_{28}H_{18}N_2$, wahrscheinlich von Formel II., dunkelblaue Krystalle mit Kupferglanz, Lsg. in Pyridin leuchtend blaurot

I.



II.



mit gelbbrauner Fluoreszenz, Lsg. in Eg. blau, Lsg. in kons. Schwefelsäure in dicken Schichten rot, in dünnen Schichten grünblau. In der Patentschrift sind ferner ohne Angabe der Zus. beschrieben die Prodd. aus *1,5-Dianilidoanthrachinon*, aus *Amidobrom-p-toluidoanthrachinon* (Kondensationsprod. von Dibrom-α-amidoanthrachinon mit p-Toluidin) aus *1,2-Dioxy-5,8-di-p-toluidoanthrachinon* (Kondensationsprod. von Alizarinbordeaux mit 2 Mol. p-Toluidin) und aus bromiertem 1,5-Dianilidoanthrachinon (Patentschrift 106 227; C. **1900**. I. 740).

Kl. 12p. Nr. 126602 vom 12/12. 1900. [30/11. 1901].

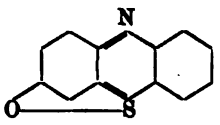
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salzen des Phenazthioniums*. Bei der Einw. von Oxydationsmitteln auf *Thiodiphenylamin* entstehen *Phenazthioniumsalze*, bei Verwendung von Brom z. B. gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_4\!<\!\overset{NH}{S}\!>\!C_6H_4 + 2Br = C_6H_4\!<\!\overset{N}{S}\!>\!C_6H_4 + HBr.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Br$$

Die Entstehung dieser Phenazthioniumsalze ist jedoch an gewisse Arbeitsbedingungen gebunden; denn da sie leicht weiter oxydiert werden können, sind sowohl Temperatursteigerungen als auch die Anwendung einer gröfseren Menge des Oxydationsmittels, als sie der obigen Gleichung entspricht, zu vermeiden. Aufserdem ist es zweckmäfsig, die Arbeitsbedingungen derart zu gestalten, dafs das entstandene

Phenasthioniumsalz aus dem Reaktionsgemisch sich in fester Form ausscheiden und rasch von den Mutterlaugen getrennt werden kann.

Als Oxydationsmittel werden angewendet Chlor, Brom, Eisenchlorid, Bleisuperoxyd, Bichromate oder Chromsäure, salpetrige S., Persulfate etc., und sie werden zur Einw. gebracht auf die Lsg. von Thiodiphenylamin in A., Methylalkohol, Ä., Aceton, Bzl., Toluol, Chlf., Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff etc. Das *Phenazthioniumbromid* bildet ein olivgrünes, krystallinisches Pulver, das nach dem Waschen mit Äther an der Luft getrocknet werden kann. Durch W. und A. wird das Phenazthioniumbromid anfangs gelöst, zersetzt sich jedoch rasch unter Grünfärbung; in angesäuertem W. und A. in der Kälte zunächst unzersetzt l. mit grünlich orangeroter Farbe, beim Kochen jedoch rasch zerstört unter Rückbildung von Thiodiphenylamin und B. einer Verb. nebenstehender Formel. Englische Schwefelsäure l. mit orangeroter Farbe, welche auf Zusatz von W. sich nicht ändert.



Aus Thiodiphenylamin und alkoh., mit etwas rauchender Salzsäure angesäuerter Eisenchloridlsg. entsteht das Eisenchlorürdoppelsalz, $C_6H_4\langle^{N}_{S\cdot Cl}\rangle C_6H_4\cdot FeCl_2$, ein dunkelgrünbraunes Krystallpulver von gleichen Eigenschaften wie das Bromid. *Phenazthioniumpikrat* wird erhalten durch Einw. von Chlor oder salpetriger S. auf die Lsg. von Thiodiphenylamin und Pikrinsäure; es krystallisiert aus Methylalkohol in gelblichgrünen Krystallen

Die Salze des Phenasthioniums sind außerordentlich reaktionsfähig; mit Aminen entstehen Farbstoffe aus der Gruppe der Thiazine (vergl. Patentschrift 126 410, siehe unten).

Kl. 12p. Nr. 126795 vom 6/7. 1900. [2/12. 1901].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Mesojodakridin.* Zur Darst. von Mesojodakridin führt man *Thioakridon* nach dem Beispiel 2 der Patentschrift 122 607 (C. **1901**. II. 448) in *Mesobromakridin* über und läßt zu der filtrierten alkoh. Lsg. des Mesobromakridins eine klare alkoh. Lsg. von Jodnatrium von 20% NaJ zufließen u. erhitzt etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde zum gelinden Sieden. Beim langsamen Erkalten der Reaktionsfl. scheidet sich das *Jodakridin* in schönen Krystallen ab, die nach Waschen mit wenig k. A. und W. völlig rein sind und den F. 171° besitzen.

Das Monojodakridin soll zur Darstellung von therapeutischen Präparaten und von Farbstoffen Verwendung finden.

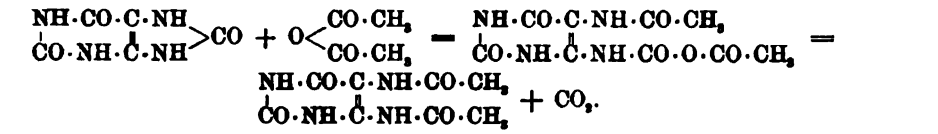
Kl. 12p. Nr. 126796 vom 15/7. 1900. [12/12. 1901].

Eugen Ostermayer, Erfurt, *Verfahren zur Darstellung von Jodchinin und Jodcinchonin, bezw. deren Salzen.* Behandelt man ein Chininsalz in konz. salzsaurer, wss. Lsg. mit einer solchen von Chlorjod in Salzsäure in den molekularen Verhältnissen, so entsteht sofort ein gelber, harzartiger Nd. von salzsaurem Chlorjodchinin. Wenn man dagegen in sehr verd. wss. oder auch alkoh. Lsgg. arbeitet, so entsteht fast keine Fällung, sondern man erhält nach einiger Zeit eine nahezu farblose Lsg. Macht man diese alkalisch, so fällt ein rein weißer Nd. heraus, sofern man einen kleinen Überschuß von Chinin angewendet hat. Das *Monojodchinin* enthält 28,5% Jod; schm., über Schwefelsäure getrocknet, bei 80—90°, bei 50—100° getrocknet, bei 110°, ist unl. in W., ll. in A., Ä. und Chlf.; färbt sich an der Luft nach und nach gelb. Die Salze sind swl. in A. und Ä. und krystallisieren in prismatischen Nadeln. Auf Zusatz von Eisenchlorid bleibt Jodchinin farblos, mit Bichromatlsg. entsteht ein gelber Nd. Aus *Cinchonin* entsteht *Jodcinchonin*, F. ca. 140°.

Kl. 12p. Nr. 126797 vom 16/10. 1900. [13/12. 1901].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung*

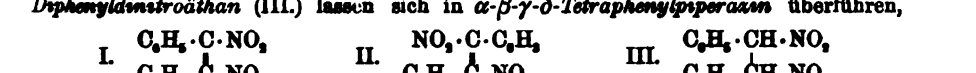
von (4,5-)Diacetyldiaminouracil. Gemäfs Patent 121224 (C. **1901.** II. 71) erhält man durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Harnsäure 8-Methylxanthin; hierbei entsteht nun intermediär das Diacetylderivat eines Diamins. Man kann nämlich *Diacetyldiminouracil (4,5-Diacetyldiamino-2,6-dioxypyrimidin)* isolieren, wenn man Harnsäure mit Essigsäureanhydrid nur so lange kocht, bis eine Probe des schwerlöslichen Reaktionsprod. beim kurzen Erwärmen nicht mehr ammoniakalische Silberlsg. reduziert. Es findet folgende Rk. statt:



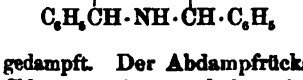
Beim Auskochen des Reaktionsprod. mit W. bleibt das gleichzeitig entstandene *8-Methylxanthin* zurück, während *4,5-Diacetyldiaminouracil* in Lsg. geht, aus der es durch Einengen in farblosen Kryställchen (Ausbeute 75% der Harnsäure) erhalten wird. — 4,5-Diacetyldiaminouracil, $C_8H_{10}N_4O_4$, ist ll. in Alkalien und Ammoniak, giebt beim Eindampfen mit konz. Salzsäure die Murexidrk., reduziert ammoniakalische Silberlsg. erst nach längerem Kochen. Die Verb. sintert von 300° ab zusammen unter Braunfärbung und zers. sich allmählich bei höherer Temperatur. Beim Behandeln mit Alkalien entsteht *Monoacetyldiaminouracil*, $C_6H_8N_4O_3$. — Die B. des Diacetyldiaminouracils erfolgt rascher bei Ggw. eines Kondensationsmittels, wie Chinolin, Dimethylanilin, Pyridin, vollzieht sich aber auch ohne ein solches. Durch Einw. des überschüssigen Essigsäureanhydrids auf das Diacetylprod. entsteht sekundär immer etwas *Triacetyldiaminouracil*, $C_{10}H_{12}N_4O_5$, das durch rasches Auskochen mit W. sich vom (8-)Methylxanthin und vom schwerer löslichen Diacetylprod. isolieren läfst. Es geht durch partielle Verseifung, die schon durch Kochen mit W., rascher bei Anwesenheit von schwachen Basen und SS. bewirkt wird, wieder in das Diacetyldiaminouracil über.

Kl. 12p. Nr. 126798 vom 19/2. 1901. [7/12. 1901].

Julius Schmidt, Stuttgart, *Verfahren zur Darstellung von α-β-γ-δ-Tetraphenylpiperazin.* Symmetrisches *α-* u. *β-Diphenyldinitroäthylen* (II. u. I.), sowie symm. *Diphenyldinitroäthan* (III.) lassen sich in *α-β-γ-δ-Tetraphenylpiperazin* überführen,



wenn man die essigsaure Lsg. der genannten Nitroverbb. in der Siedehitze mit Zinkstaub reduziert und die aus der Reduktionsfl. isolierte Base mit rauchender Salzsäure eindampft. Die Rk. beruht auf der intermedären B. der den Nitroverbb. entsprechenden Amidobase der Paraffinreihe, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, von der sich dann 2 Mol. unter Wasseraustritt zum Tetraphenylpiperazin der nebenstehenden Formel kondensieren. Das Reaktionsprod. wird mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Salzsäure übersättigt und nach dem Abfiltrieren von der sehr geringen Menge eines ungelösten, weifsen Körpers eingedampft. Der Abdampfrückstand, der neben Tetraphenylpiperazinchlorhydrat auch Chlorammonium enthält, wird in wenig h. W. gelöst und die Lsg. mit etwa der fünffachen Menge rauchender Salzsäure versetzt. Alsdann krystallisiert das *α-β-γ-δ*-Tetraphenylpiperazinchlorhydrat in weifsen Nadeln vom F. 254—256° aus, in der Mutterlauge scheint ein Stereoisomeres (F. 230°) enthalten zu sein.



Das *α-β-γ-δ*-Tetraphenylpiperazinchlorhydrat vom F. 254—256° färbt sich beim Aufbewahren leicht schwach gelb und zieht Feuchtigkeit an, wodurch der F. des Präparates erniedrigt wird. Nach Lösen in wenig Wasser und Wiederfällen durch rauchende Salzsäure zeigt ein solches Präparat wieder den F. 254—256°. Die Verb.

ist sll. in Wasser. Das freie Tetraphenylpiperazin, ein dunkelgelbes Öl, das teilweise erstarrt, besteht vielleicht aus einem Gemenge von Stereoisomeren. Das Chloroplatinat bildet goldgelbe Blättchen, die bei ca. 204° unter lebhafter Zers. schmelzen.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten symmetrischen *Diphenyldinitroäthylene* (I. u. II.) entstehen, wenn man die beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger S. oder Stärke oder die beim Glühen von Bleinitrat gebildeten Gase in eine äther. Lsg. von *Tolan*, $(C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5)$, einleitet. Das symm. α-Diphenyldinitroäthylen (wahrscheinlich von der Formel II.) bildet rötlichgelbe Nadeln vom F. 186—187°; das symm. β-Diphenyldinitroäthylen (wahrscheinlich von der Formel I.) wird in schwefelgelben Pyramiden erhalten, die bei 105—107° zu einer gelben Fl. schmelzen. Die α-Verb. ist in den meisten Lösungsmitteln schwerer löslich als die β-Verb.; sie krystallisiert infolge dessen bei der Darst. direkt aus der mit salpetriger Säure gesättigten Ätherlsg. aus, während die β-Verb. noch gelöst bleibt. Die β-Verb. ist identisch mit dem von SUDBOROUGH durch Einw. von nitrosen Gasen auf β-Chlorstilben dargestellten Produkt.

Das symm. *Diphenyldinitroäthan* (Formel III.) entsteht unter Erwärmen beim Durchleiten von nitrosen Gasen durch eine Lsg. von *Stilben* in Bzl., es krystallisiert aus Eg. in weifsen, seidenglänzenden Nadeln, F. 235—236° unter Gasentw. Man kann auch durch Einleiten von nitrosen Gasen in die äther. Lsg. von Stilben zunächst *Stilbennitrosit*, $C_{14}H_{12}N_2O_3$, weifse Nadeln, F. 195—197° gewinnen u. dieses durch Kochen mit Eg. in Diphenyldinitroäthan überführen.

Kl. 12p. Nr. 126799 vom 23/3. 1901. [9/12. 1901].

Daniel Vorländer & Bruno Drescher, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung von Diacetindigweifs.* Bei der bekannten Darst. von Diacetindigweifs aus Indigo durch Einw. von Zinkstaub bei Ggw. von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ist die Ausbeute sehr gering. Man erhält dagegen *Diacetindigweifs* in fast quantitativer Ausbeute durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die in W. oder Aceton gelösten Salze des *Indigweifs*, z. B. durch Schütteln einer Zinkalkali- oder Hydrosulfitküpe mit Essigsäureanhydrid. Das Diacetindigweifs färbt sich beim Erhitzen gegen 205° violett und schm. unter Zers. zwischen 215 und 230°, je nach der Art des Erhitzens. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird das Diacetindigweifs, entgegen den Beobachtungen von LIEBERMANN u. DICKHUTH, in das bei etwa 258° schm. *Tetraacetindigweifs* verwandelt. Durch Oxydation mit salpetriger S. bildet sich die rote Verb., welche a. a. O. als *Diacetylindigblau* beschrieben ist.

Kl. 12p. Nr. 126962 vom 12/5. 1900. [13/12. 1901].

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a/M., *Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff acidylierten Indoxylsäureestern.* Bei vorsichtiger Behandlung von Acidylphenylglycincarbonsäureestern mit Alkoholaten oder alkoh. Kali entstehen nicht Indoxylsäureester, sondern Zwischenprodd., welche die Acidylgruppe noch enthalten, nämlich N-acidylierte Indoxylsäureester von der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}N(Ac)\\C(OH)\end{matrix}>C \cdot COOR$. Man kann Natriummethylat oder -äthylat auf die methyl- oder äthylalkoh. Lsg. der betr. Acidylphenylglycincarbonsäureester in der Kälte bis zum Verschwinden der Ester einwirken lassen, bezw. bis eine Probe in W. l. ist; durch Zusatz von SS. fallen die Acidylindoxylsäureester aus. Bei gesteigerter Einw. wird die Acidylgruppe abgespalten. Im Gegensatz zu den Angaben von VORLÄNDER und WEISSBRENNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 556) wirkt auch alkoh. Kalilauge kondensierend auf *Acetphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester*. Aus diesem Ester erhält man *Acetylindoxylsäureäthylester*, F. 115°; dessen alkoh. Lsg. giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Der *Acetylindoxylsäuremethylester*, F. 117°, wird in methylalkoh. Lsg. aus Acetylphenylglycincarbonsäuremethylester und Natriummethylat dargestellt. Der *Benzoylphenylglycincarbonsäureäthylester* (aus Phenylglycincarbonsäurediäthylester und Benzoylchlorid), F. 53—54°, liefert *Benzoylindoxylsäureester*, harte, gelbe Kry-

stalle, F. 87—88°; das Na-Salz ist fest, in W. swl., l. in A. Das Urethan, $C_9H_8O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5) \cdot CO \cdot OCH_3$ (aus Phenylglycincarbonsäurediäthylester und Chlorameisensäuremethylester), F. 60—61°, giebt *Carboxymethylindoxylsäureester*, der entsprechende Äthylester, $C_9H_8O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (aus Phenylglycincarbonsäurediäthylester und Chlorameisensäureäthylester), F. 50°, giebt den *Carboxyäthylindoxylsäureester*; diese Urethane der Indoxylsäureester haben nur geringe Neigung zum Krystallisieren, die Na-Salze sind in W. swl.

Die Acidylindoxylsäureester lassen sich durch Alkali, z. B. Natriumamylat, oder starke Schwefelsäure in *Indigo* oder dessen Sulfosäure überführen.

Kl. 12q. Nr. 126603 vom 8/7. 1900. [2/12. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Brom-β-amidoalizarin*. In eine auf ca. 150° C. erhitzte Lösung von β-Amidoalizarin in konz. Schwefelsäure läfst man in Eg. gel. Brom einfliefsen. Durch Eingiefsen in W. und Umkrystallisieren der Reaktionsmasse aus Eg. erhält man das *Brom-β-amidoalizarin* in braunen Nadeln, F. 287°, unl. in W., l. in Sodalsg. in der Hitze mit gelbbrauner Farbe; l. in Natronlauge wie vorstehend, beim Stehen an der Luft wird die Lsg. fuchsinrot; l. in Schwefelsäure von 66° Bé. mit gelbbrauner Farbe; l. in Schwefelsäure + Borsäure gelbbraun mit olivbrauner Fluoreszenz; wl. in Eg. mit gelber Farbe. Dieses Monobrom-β-amidoalizarin dient, z. B. durch Erhitzen mit aromatischen Aminen, zur Darst. neuer *Anthrachinonfarbkörper*, deren Sulfosäuren blauschwarze, blaue bis grüne Farbstoffe bilden.

Geschieht die Einw. des Broms auf β-Amidoalizarin anstatt bei Ggw. von Eg. bei Ggw. von W., so ergiebt sich ein *Bromanthragallol*.

Kl. 12q. Nr. 127139 vom 28/3. 1900. [9/12. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 126311 vom 4/1. 1900; vergl. C. **1901**. II. 1186.)

Ernst Täuber, *Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinester*. In dem Verf. des Hauptpatents lassen sich die Mineralsäuren durch deren saure Salze oder die Ester dieser Mineralsäuren oder durch organische Sulfosäuren ersetzen. Genannt sind von diesen Substituenten: *Phenol-* und *Kresolsulfosäure*, *Anilindisulfosäure*, *Salicylsäuredichlorhydrinester*, *Monochlorhydrin*, *Kalium-* und *Natriumbisulfat*.

Kl. 12q. Nr. 127179 vom 2/12. 1900. [17/12. 1901].

E. Rosenthal, Berlin, *Verfahren zur Darstellung tertiärer Basen*. Bei der bekannten Oxydation tertiärer aromatischer Amine mittels Erhitzens mit Schwefelsäure auf Temperaturen oberhalb 200° zu tertiären Basen der Diphenylreihe (z. B. *Oxydation von Dimethylanilin zu Tetramethylbenzidin*) bilden sich von letzteren nur etwa 10%, eventuell unter Abänderung des Verf. nach LAUTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 41) auch bis 40%, während der Hauptsache nach Sulfosäuren gebildet werden. Quantitativ, ohne wesentliche B. von Sulfosäuren, verläuft nun die Rk. bei Innehaltung von Temperaturen von 180—220°, wenn die Zers. der Schwefelsäure durch Zusatz geringer Mengen reaktionsfähiger Substanzen angeregt wird. Solche sind: diverse *Nitrokörper*, wie die Mono- und Polynitroderivate des Benzols, Phenols, Anilins, Naphtalins, der Naphtole, Naphtylamine u. der Homologen, ferner *Aldehyde*, wie *Benzaldehyd* und *Traubenzucker*, *Diphenylamin*, *Terpentinöl* u. a. Es eignen sich dazu mehr oder weniger alle Körper, welche mit Schwefelsäure bei Temperaturen bis 200° schweflige S. leichter entwickeln, als es die erwähnten tertiären Basen thun. Die Konzentration der Schwefelsäure, die Temperatur u. die Zeitdauer des Erhitzens kann man je nach der zugesetzten Materie und der angewendeten Apparatur in weiten Grenzen variieren.

Kl. 12q. Nr. 127180 vom 2/12. 1900. [12/12. 1901].

E. Rosenthal, Berlin, *Verfahren zur Darstellung tertiärer Basen der Diphenylreihe*. Der gleiche Effekt wie nach dem Verfahren des vorstehenden Patents 127179

durch Zusatz organischer Verbb. wird nach diesem Patent durch Zusatz von *Quecksilber* oder seinen Verbb. erzielt.

Kl. 16. Nr. 125619 vom 30/9. 1900. [14/12. 1901].

Jacob Messinger, Ladenburg i. Baden, *Verfahren und Apparat zur Desinfektion, Waschung und Trocknung von Müllabfällen.* Die Müllabfälle *(Müll)* werden in einem durchlochten, sich drehenden Kessel der Einw. von von aufsen zugeführtem sd. W. unterworfen und somit die Bakterien und Mikroben getötet, gleichzeitig aber wird auch ein Ausschlämmen der Abfallstoffe dergestalt herbeigeführt, dafs die kleineren (Asche u. dergl.) aus dem Kessel entfernt und durch geeignete Transportelemente in Schlammform in Reservoire geleitet werden, in welchen mit Hilfe von Schwefelsäure die weitere Verarbeitung zu künstlichem Dünger herbeigeführt wird. Die in dem Kessel zurückbleibenden groben Müllbestandteile (*Knochen, Leder, Glasscherben, Metall* u. dergl.) werden bei ständiger Drehung des Kessels einer scharfen Trocknung ausgesetzt, indem der Zufluſs des h. W. abgestellt und Feuergase durch das den Kessel durchziehende Flammrohr geführt werden. Die hierbei entstehenden Dämpfe werden, ebenso wie die infolge der Verwendung des sd. W. auftretenden Dämpfe, durch natürlichen oder künstlich hergestellten Zug entfernt. Nach Beendigung des Trockenprozesses entleert man den Kessel und kann die nunmehr völlig sterilisierten groben Rückstände ohne Gefahr für die Gesundheit von Hand sortieren und der Wiederverwertung zuführen.

Kl. 18b. Nr. 127226 vom 25/4. 99. [9/12. 1901].

Carl Caspar, Ründeroth, u. **Friedrich Oertel**, München, *Manganarmer, gegebenenfalls auch Nickel enthaltender Chromsiliciumstahl nebst Verfahren zu seiner Herstellung.* Zur Erzielung einer sehr hohen Bruchfestigkeit bei gleichzeitiger grofser Zähigkeit wird dem Stahl bei einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 0,6% ein Chrom- und Siliciumgehalt gegeben, welcher zwischen 1,5 u. 2,5% liegt. Die besten Resultate werden erzielt, wenn der Chrom- und Siliciumgehalt zusammengenommen 2—2,5% beträgt, während ein niedrigerer Gehalt (bis 1,5% herab) in denjenigen Fällen empfehlenswert ist, wenn dem Stahl noch geringe Mengen Nickel (bis 1,5%) zugesetzt werden sollen. Bei der Herstellung eines solchen Stahles nach dem Tiegelschmelzverf. wird ein Zusatz von Kaliumbichromat, event. im Gemisch mit Chromsäure zum Einsatz gegeben. Letzteres verhindert in Verb. mit dem vorhandenen Silicium eine Kohlenstoffaufnahme aus dem Material des Tiegels (Graphit oder Kokspulver), oxydiert den überschüssigen Kohlenstoffgehalt des Ferrosiliciums und entfernt etwa im Überschufs vorhandenen Schwefel als Schwefelkalium; ferner wird etwas Chrom in den Stahl übergeführt, wodurch die Härte desselben bei Aufrechterhaltung der Zähigkeit auch im gehärteten Zustand wesentlich erhöht wird. Bedingung ist ferner ein erheblicher gleichzeitiger Zusatz von Silicium, weil sonst das Bichromat derartig oxydierend auf den fl. Stahl einwirken würde, dafs stets blasige Güsse erfolgen würden.

Kl. 22a. Nr. 126607 vom 20/11. 1900. [30/11. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a./M. *Verfahren zur Darstellung grüner Trisazofarbstoffe unter Verwendung von Nitro-m-diaminen. Grüne Trisazofarbstoffe* werden erhalten, wenn man die aus einer *Benzidin*base und den in saurer Lsg. erhaltenen *Monoazofarbstoffen* aus *1,8-Amidonaphtolsulfosäuren* u. einer Diazoverb. entstehenden Zwischenprodd. mit den *Nitro-m-diaminen* der Benzolreihe kombiniert.

Kl. 22a. Nr. 126671 vom 20/10. 99. [2/12. 1901].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung substantiver Polyazofarbstoffe unter Verwendung der p-Nitranilin-o-sulfosäure, bezw. o-Carbonsäure.* Ungebeizte Baumwolle aus alkal., salzhaltigem Bade in blauschwarzen bis schwarzen

Nüancen anfärbende Polyazofarbstoffe, deren Färbungen sich auf der Faser sowohl erneut diazotieren als auch mit Diazoverbb. vereinigen lassen, werden erhalten, wenn man Diamidoazofarbstoffe, welche man durch Kombination der diazotierten *p-Nitranilin-o-sulfo-*, bezw. *o-carbonsäure* mit *1-Naphtylamin* oder dessen *6-* u. *7-Sulfosäuren* u. darauf folgende alkal. Reduktion erhält, nach dem Diazotieren einer Amidogruppe mit *γ-Amidonaphtolsulfosäure* oder *Amidonaphtoldisulfosäure 2 R* kuppelt und die so erhaltenen Diamidodiazofarbstoffe, nach erneutem Diazotieren mit 1 Mol. Nitrit, mit molekularen Mengen *m-Phenylen-*, bezw. *m-Tolylendiamin* oder *1,3-Naphtylendiamin-6-sulfosäure* kombiniert.

Kl. 22a. Nr. 126676 vom 30/12. 1900. [30/11. 1901].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines substantiven sekundären Disazofarbstoffes aus Nitroamidokresolmethyläther.* Ein violettgrauer substantiver, sekundärer Disazofarbstoff wird erhalten, wenn man den *Nitroamidokresolmethyläther*, ($CH_3 : NH_2 : OCH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$), mit *1-Naphtylamin-6-*, bezw. *7-monosulfosäure* (oder einem Gemisch dieser SS.) kombiniert, den gebildeten Amidoazokörper aufs neue diazotiert, mit *2-Naphtol-6-monosulfosäure* kombiniert und schließlich in dem so erhaltenen Produkt die Nitrogruppe durch alkalische Reduktionsmittel, wie Schwefelnatrium, reduziert.

Kl. 22a. Nr. 126801 vom 24/7. 1900. [10/12. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe aus Dioxydinaphtyläthylendiaminsulfosäure.* Den durch Einw. von Diazoverbb. auf freie Hydroxylgruppen enthaltende Harnstoffe, bezw. Thioharnstoffe gemäfs Pat. 122904 und 126133 (vgl. C. **1901**. II. 520 u. 1139) erhaltenen substantiven Baumwollfarbstoffen sehr ähnliche Farbstoffe werden erhalten, wenn man die durch Einw. von *Äthylenhaloiden* auf die *2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure* entstehende *Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure* mit 2 Mol. einer Diazoverb., bezw. den äquivalenten Mengen von Tetrazoverbb. kuppelt.

Kl. 22a. Nr. 126802 vom 7/4. 1901. [11/12. 1901].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Verfahren zur Darstellung von primären Disazo-, bezw. Polyazofarbstoffen aus 2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure.* Primäre Dis- u. Polyazofarbstoffe, welche Baumwolle direkt in hellen, d. h. orangeroten, roten, blauroten, violetten bis blauen Nüancen färben, werden erhalten, wenn man 1 Mol. *2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure* zuerst in saurer Lsg. mit 1 Mol. einer Diazoverb. oder eines sogenannten Zwischenprod. aus 1 Mol. einer Tetrazoverb. und 1 Mol. einer Azokomponente kuppelt und hierauf die entstehenden Farbstoffe in alkal. Lsg. mit einem zweiten Mol. einer gleichen oder verschiedenen Diazoverb., bezw. eines sogenannten Zwischenprod. weiter kombiniert.

Kl. 22a. Nr. 127140 vom 7/3. 1900. [11/12. 1901].

K. Oehler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von gemischten substantiven Disazofarbstoffen aus Acetyl-β_1-α_3-amidonaphtol-β_4-sulfosäure.* Gelblich bis bläulichbordeauxrote Farbstoffe, welche Baumwolle ohne Beizen färben und sich durch gute Echtheitseigenschaften, besonders durch ganz hervorragende Lichtechtheit vor allen substantiven Azofarbstoffen ähnlicher Nüance auszeichnen, werden erhalten durch Einw. von *Acetyl-β_1-α_3-amidonaphtol-β_4-sulfosäure* auf die Zwischenprodd. aus *Paradiaminen* und Oxycarbonsäuren der Benzolreihe. Als Diamine können Verwendung finden *Benzidin, Tolidin, Dianisidin, p-Phenylendiamin.*

Kl. 22b. Nr. 126393 vom 8/10. 99. [2/12. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 104901 vom 5/7. 98.; vergl. C. **99**. II. 1038.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Dihalogenderivaten der 1,5-Diamidoanthrachinondisulfosäure.* Das Verf.

des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daſs man die Diamidoanthrachinone durch die *1,5-Diamidoanthrachinondisulfosäure* ersetzt und auf diese eine vier Atomen entsprechende Menge freien oder nascierenden Halogens einwirken läſst.

Dichlor-1,5-diamidoanthrachinondisulfosaures Natrium, aus h. W. (rote Lsg.) in kurzen, gelbroten Nadeln. Ausfärbung auf ungebeizter Wolle zeigt eine prächtig scharlachrote Nüance; auf chromgebeizter Wolle blauere, sehr echte Töne.

Dibrom-1,5-diamidoanthrachinondisulfosaures Natrium, aus h. W. (rote Lsg.) in haarfeinen Nädelchen. Organ. Lösungsmittel l. wenig oder garnicht. Kons. Schwefelsäure l. mit gelber Farbe. Ausfärbung auf ungebeizter wie chromgebeizter Wolle die gleichen wie beim Chlorprod.

Kl. 22b. Nr. 126803 vom 9/9. 1900. [9/12. 1901].
(Zus.-Pat. zu 107730 vom 21/10. 98.; vgl. letztes Zus.-Pat. 126392;
C. **1901.** II. 1374.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Chinizaringrünreihe.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daſs an Stelle der Halogenanthrachinone hier *1,4-Nitrohalogenanthrachinone* mit aromatischen Aminen, z. B. p-Toluidin behandelt werden. Als erstere werden *p-Nitrochlor-* und *p-Nitrobromanthrachinon* verwendet.

Kl. 22b. Nr. 126804 vom 14/3. 1901. [2/12. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Tetramidoanthrachinonsulfosäuren.* Tetraamidoanthrachinonsulfosäuren werden erhalten, wenn man die aus zweifach nitrierten *Acyldiamidoanthrachinonen* (welche durch Nitrieren des durch Verschmelzen von rohem Diamidoanthrachinon mit der 3—4-fachen Menge krystallisierter Oxalsäure erhältlichen Reaktionsprod. leicht gewonnen werden) durch Behandeln mit Alkalien erhältlichen Dinitrodiamidoanthrachinone mit neutralen oder sauren, schwefligsauren Alkalien (Natriumsulfit) erhitzt. Das *Dinitrodiamidoanthrachinon* bildet rote, glänzende Krystalle u. ist dem Diamidoanthrachinon sehr ähnlich; es ist leichter l. in indifferenten Lösungsmitteln, und die Farbe der Lsg. ist gelbstichig rot. Durch Erwärmen mit verd. Schwefelnatriumlsg. geht es sofort in das sich in blauen Flocken abscheidende *Tetramidoanthrachinon* über.

Der als Natriumsalz der Tetramidoanthrachinonsulfosäure bei obiger Rk. erhaltene Farbstoff ist in trockenem Zustand ein blaues Pulver, ll. in h. W. mit rein blauer Farbe. In verd. Alkalien in der Kälte sll. mit grünstichig blauer Farbe. Durch Versetzen der wss. Lsg. mit Mineralsäure im Überschuſs werden die freien Sulfosäuren abgeschieden. Diese l. sich l. in Pyridin mit grünstichig blauer, in Anilin mit grüner Farbe. Der Farbstoff stimmt in seinen tinktoriellen Eigenschaften mit dem durch Sulfieren von Tetraamidoanthrachinon erhaltenen im wesentlichen überein.

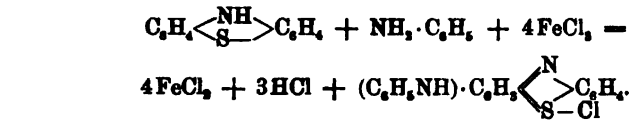
Kl. 22b. Nr. 127341 vom 22/2. 1901. [13/12. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Tetraamidoanthrachinonsulfosäuren.* Das wie vorstehend beschrieben erhaltene zweifach nitrierte Acyldiamidoanthrachinon giebt beim direkten Reduzieren mit Schwefelnatrium das Natronsalz der *Tetraamidoanthrachinonoxaminsäure*, aus welcher mit Salzsäure die freie fast unl. Oxaminsäure gewonnen wird. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure werden hieraus die *Tetraamidoanthrachinonsulfosäuren* erhalten; indem zugleich die Acylgruppe abgespalten wird. Dieselben Sulfosäuren werden erhalten durch Sulfieren der freien Tetramidoanthrachinone (vgl. vorstehend); letzteres löst sich in Aceton oder Essigsäure mit blauer Farbe u. krystallisiert beim Verdünnen des Lösungsmittels in bronzeglänzenden Nadeln. In konz. Schwefelsäure löst es sich farblos; beim Zufügen von W. wird die Lsg. rot, und es scheidet sich

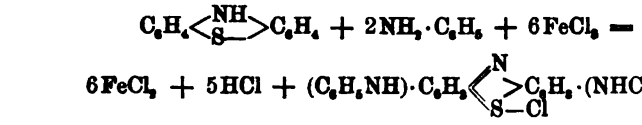
rasch das swl. Sulfat in braunroten Krystallen aus. Leichter l. ist das Chlorhydrat. Die mit den Salzen im sauren Bad auf Wolle erzielten Färbungen sind blau.

Kl. 22c. Nr. 126410 vom 12/12. 1900. [28/11. 1901].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Thiazins.* Bei der Einw. von Oxydationsmitteln auf Lgg. von *Thiodiphenylamin* entstehen bei Anwesenheit von Aminen Farbstoffe der Thiazinreihe, indem das primär gebildete Phenazthioniumsals (vgl. Patentschrift 126602, s. S. 79) in statu nascendi durch das Amin unter B. des Phenylthiazins substituiert wird:



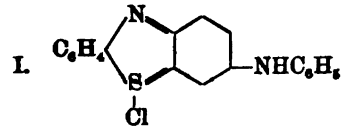
Wenn von Anfang an 2 Mol. Anilin mit Thiodiphenylamin zusammenoxydiert werden, so greift auch der zweite Anilinrest in das Molekül ein, und es entsteht *Diphenylthioninchlorid:*

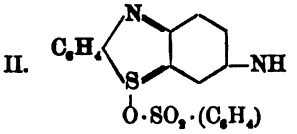


Man erhält gemischte Thioninderivate, wenn man auf Thiodiphenylamin zunächst nur ein Molekül Amin reagieren läßt und das entstehende Thiazin dann durch weitere Einw. von einem Molekül eines anderen Amidokörpers in Thioninderivat überführt.

Die Rk. verläuft nur dann in der angegebenen Weise, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur, oder unter mäßiger Erwärmung und unter Anwendung neutraler Lösungsmittel arbeitet.

Phenylthiazin (Monoanilidophenazthioniumchlorid) (I.) entsteht in glatter Rk. aus Thiodiphenylamin u. 1 Mol. Anilin durch Oxydation mit Eisenchlorid in alkoh. Lsg. Der mit Kochsalz ausgesalzene Farbstoff krystallisiert aus h. W. unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in kupferglänzenden Blättchen, ll. in W. u. A. mit blauer Farbe; Ammoniak u. Alkalien fällen die freie Base in Form rosafarbener Flocken, l. in A. mit fuchsinroter Farbe, in englischer Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe, auf Wasserzusatz Umschlag in Dunkelgrün.



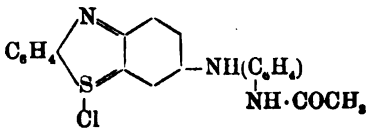


Sulfophenylthiazin (Sulfanilidophenazthioniumanhydrid) (II.) scheidet sich als schwarzgrünes, sandiges Pulver ab bei der Einw. der alkoh. Lsg. von 1 Mol. Thiodiphenylamin auf die wss. Lsg. von 4 Mol. Eisenchlorid und 1 Mol. Sulfanilsäure. Der Farbstoff ist ll. in verd. Lauge mit fuchsinroter Farbe unter Salzbildung. Kalte rauchende Schwefelsäure bildet eine mit grünblauer Farbe in W. ll. Sulfosäure.

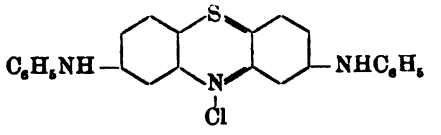
p-Acetamidophenylthiazin (p-Acetanilidophenazthioniumchlorid) (III.), aus 1 Mol. Thiodiphenylamin, 1 Mol. Monacetyl-p-phenylendiamin u. 4 Mol. Eisenchlorid, bildet feine, kupferglänzende Nädelchen, wl. in k. W., l. in h. W. und in A. mit dunkelgrüner Farbe, in englischer Schwefelsäure mit schmutzig roter Farbe, auf Wasserzusatz blaugrün.

Diphenylthioninchlorid (IV.) aus Thiodiphenylamin, Anilin und Eisenchlorid in alkoh. Lsg., krystallisiert aus siedendem A. in messingglänzenden Nadeln, wl. in

III.



IV.



k. W., l. in h. W. und A.; engl. Schwefelsäure löst mit grünschwarzer Farbe, auf Zusatz von W. blaugrün, dann reinblau unter Ausscheidung des Sulfats.

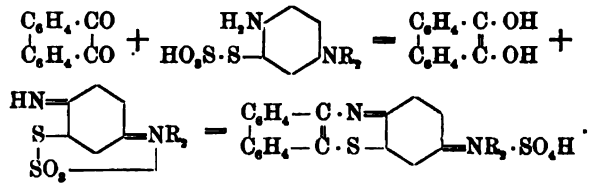
p-Acetamidodiphenylthioninchlorid:

aus p-Acetamidoanilidophenazthioniumchlorid (III.) und Anilinchlorhydrat durch Einleiten von Luft in siedende alkoh. Lsg., ist l. in reinem h. W. mit blauer, in A. mit blaugrüner Farbe; färbt tannierte Baumwolle indigoblau.

Kl. 22c. Nr. 126963 vom 6/2. 1901. [3/12. 1901].

Alfred Fries, Mülhausen i. Els., *Verfahren zur Darstellung von Thiazinfarbstoffen aus Phenanthrenchinon.* Zur Darst. blauer basischer Thiazinfarbstoffe kondensiert man *p-Diaminthiosulfosäuren* mit *Phenanthrenchinon.* Die Rk. verläuft hierbei anders als bei der B. von Indophenolthiosulfosäuren aus Alkyl-p-phenylendiaminthiosulfosäuren und 1,2-Naphtochinon.

Es wird nämlich anscheinend durch das Phenanthrenchinon zunächst die angewendete p-Amidoalkylanilinthiosulfosäure zur entsprechenden Chinondiimidthiosulfosäure oxydiert, welche alsbald mit dem gleichzeitig entstandenen Phenanthrenhydrochinon unter Wasseraustritt den Thiazinfarbstoff bildet, ohne dafs ein indophenolartiges Zwischenprod. beobachtet würde. Dabei entstehen dann *Phenanthrophenothiazine*, welche einmal durch eine Alphylamidogruppe substituiert sind:



Die Kondensation erfolgt zweckmäfsig durch Erwärmen der beiden Komponenten in alkoh. oder essigsaurer Suspension; durch Zusatz von 1 Mol. Salzsäure wird die Rk. beschleunigt.

In der Patentschrift sind die Farbstoffe aus *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure*, aus *Diäthyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure* und aus *Monoäthyltoluylendiaminthiosulfosäure* beschrieben; sie färben tannierte Baumwolle in grünlich blauen Tönen, die sich bei guter Waschechtheit durch Licht- und Säureechtheit auszeichnen.

Schlufs der Redaktion: den 16. Dezember 1901.

Verzeichnis der im Chemischen Centralblatt gebräuchlichen Abkürzungen.

A. Alkohol.
a. unsymmetrisch.
Ä. oder Ae. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
ca. circa.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte. (Spez. Gewicht).
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoc.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

In den Patentanmeldungen auf Seite 2, 3 oder 4 des Umschlages der Wochennummern bedeuten die Daten am Schlufs der Patente: die Tage der Anmeldung beim Patentamt, diejenigen der Überschriften: die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.

Bei den Patenten am Schlusse der Wochennummern ist in der Überschrift aufser Klasse, Nummer und Gültigkeitsdatum noch das Datum der Ausgabe der Patentschrift in [ ] angegeben.

Alleinige Inseraten-Annahme bei **Rudolf Mosse** Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.**

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Wichtig bei Capitalsanlagen ist die

Berliner Finanz- und Handelszeitung

XIII. Jahrgang **Berlin SW.,** Hafenplatz 4 *XIII. Jahrgang*

best informirtes, dreimal wöchentlich erscheinendes Finanzblatt.
Anfragen der Abonnenten über in- u. ausländische Werthpapiere werden im „**Briefkasten**" eingehend beantwortet.
Abonnementspreis **Mark 5.00** pro Quartal.
Die Zeitung wird einen ganzen Monat hindurch auf Verlangen gratis und franco zugesandt.

Vertretung gesucht.

Ein erfahrener, repräsentabler junger Kaufmann, welcher in Paris ein Geschäft in chemischen Produkten besitzt, wünscht zu einem deutschen Hause derselben, oder einer ähnlichen Branche, zwecks Uebernahme einer Agentur oder auch Einrichtung einer Niederlage genannter Produkte, in Beziehung zu treten. Schriftliche Offerten unter **K. L. 5778** an **Rudolf Mosse, Köln.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Der Inhaber des **D. R.-P. 96 226 Verfahren zur Darstellung von „Fluoriden aus Kieselfluor — bezw. Borfluorverbindungen"** wünscht Licenzen zu vergeben. Auskunft vermittelt das Patentanwalts-Bureau C. Kesseler, Berlin NW. 7, Dorotheenstr. 32.

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I

gegr. 1874

Inh.: **Dr. B. Alexander-Katz.**

Spezialist für chemische Industrie.

Einrichtungen

zur

Glycerin-Destillation unter Vacuum

führt aus

J. L. C. ECKELT, Berlin N. 20, Prinzen-Allee 83.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 2.
S. 89—156.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Hellm in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Praetz in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. J. Formánek, Verbesserungen am Spektralapparate 89. — R. Gnehm, Kleine Mitteilungen 89. — Heinrich Göckel, Über Definition von Mefsinstrumenten und Maßflüssigkeiten 89. — Gustav Christ & Co., Ein neuer Trockenschrank etc. 89. — F. Allihn, Neue Laboratoriumsapparate 90. — Carl Jung, Hitzesammler 90.

Allgemeine und physikalische Chemie. P. Curie und A. Debierne, Über die durch die Radiumsalze hervorgerufene induzierte Radioaktivität 90. — Alix de Hemptinne, Einfluß der radioaktiven Substanzen etc. 91. — Arrigo Mazzucchelli, Eine eigentümliche Zelle etc. 91. — R. Abegg, Apparat zur Demonstration etc. von Ionenbeweglichkeiten 92. — William Henry Whatmough, Neue Methode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten 92. — Victor Henri, Gesetz der Wirkung des Invertins 92. — Friedrich C. G. Müller, Messende chemische Versuche 93. — M. Dennstedt, Ein einfaches Vorlesungsthermoskop 94.

Anorganische Chemie. A. Ladenburg, Über Ozonbildung 95. — H. C. H Carpenter, Oxydation der schwefligen Säure etc. 96. — O. Kühling, Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen etc. 96. — G. Urbain und H. Lacombe, Über ein neues, flüchtiges Berylliumsalz 97. — G. Saget, Einwirkung des roten Blutlaugensalzes etc. auf Chromsalze 97. — A. Bach, Zur Kenntnis des Mechanismus der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Permangansäure 97. — K. A. Hofmann und A. Jenny, Neue Isomeriefälle bei den Kobalttetramminen 98. — J. Koppel und E. C. Behrendt, Sulfite und Sulfate des vierwertigen Vanadins 99.

Organische Chemie. P. Carré, Esterifizierung der phosphorigen Säure etc. 100. — Marcel Delépine, Einwirkung von rauchender Salpetersäure etc. 100. — A. Richard, Elektrolytische Darstellung von Halogenverbb. der Ketone 101. — J. Klimont, Einwirkung der höheren aliphatischen Säuren etc. 101. — Johannes Thiele, Zur Kenntnis der ungesättigten Verbb. 14. Über die Konstitution der ungesättigten und aromatischen Verbb. 101; 15. Über ungesättigte γ-Laktone 101. — Johannes Thiele und Fritz Straus, Zur Kenntnis der ungesättigten Verbb. 16. Über die Laktone der Desylessigsäure 103. — J. Thiele, R. Tischbein u. E. Lossow, Zur Kenntnis der ungesättigten Verbb. 17. Über die Angelika-

laktone 105. — Johannes Thiele und N. Sulzberger, Zur Kenntnis der ungesättigten Verbb. 18. Über das Δ^1-ungesättigte Lakton der Benzoylpropionsäure 107. — Johannes Thiele u. Fritz Straus, Zur Kenntnis der ungesättigten Verbb. 19. Über die ungesättigten Laktone der Dihydrocornicularsäure 108. — Johannes Thiele, Zur Kenntnis der ungesättigten Verbb. 20. Zur Kenntnis des Piperylens und Tropilidens 109. — A. Mac Kenzie, Optisch-aktive β-Hydroxybuttersäuren 110. — N. Zelinsky und D. Alexandrow, Über Methyl-1-cyklohexylmalonsäure-3 und Methyl-1-cyklohexylessigsäure-3 110. — N. Zelinsky, Über Isomerisation des Dimethylcyklopropylcarbinols 110. — W. A. Bone und C. H. G. Sprankling, Die Synthese von alkylsubstituierten Tricarballylsäuren 110. — Peter Klason und John Köhler, Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat 111. — B. Tollens u. P. Yoder, Über die Dehydroschleimsäure etc. 112. — G. Champenois, Unters. der Reservekohlehydrate des Samens von Aucuba Japonica L 112. — Victor Henri, Unterss. über das Wirkungsgesetz der Sukrase 112. — H. P. Stevens, Hydrochlorid des Thiocarbamids 113. — A. Goldberg, Zur Kenntnis des Schwefelcyans etc. 113. — N. Zelinsky, Zur Kenntnis der Synthese von cyklischen tertiären Alkoholen etc. 115. — J. B. Cohen und H. D. Dakin, Reduktion des Trinitrobenzols etc. mit Schwefelwasserstoff 115. — Eug. Bamberger und Ad. Rising, Molekulargewicht der Nitrosoaryle 115. — Eug. Bamberger und Ed. Demuth, Umwandlung der Orthoazidobenzaldehyde in Anthranile 116; Konstitution des Anthranils 116. — J. Mai u. F. Schwabacher, Einwirkung von Monochloressigsäure auf Oxyazoverbb. 117. — M. Rogow, Über Dialdehyde, die durch Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen 118. — W. A. Tilden u. H. Burrows, Konstitution des Limettins 118. — H. E. Armstrong u. T. M. Lowry, Derivate des β-Bromcamphers 119. — F. B. Power und F. H. Lees, Die Bestandteile des ätherischen Öles von Asarum canadense 119. — W. Fahrion, Zur Kenntnis des Kolophoniums 120; 121. — Carl Bülow u. Walther von Sicherer, Über neue Benzopyranolderivate aus Benzoylacetaldehyd etc. 121; Über Dioxyderivate des 2,4-Diphenyl-[1,4-benzopyranols], ein Beitrag zur Kenntnis des vierwertigen Sauerstoffs 122. — R. Fosse, Umwandlung von zwei Xanthydrolen in Xanthene etc. 123. — P. Petrenko-Kritschenko und S. Mosseschwili, Über Ketonreaktionen des γ-Lutidons 124. — Alb. Edinger und W. Arnold, Zur Chemie des Akridins 124. — A. Haller u. Ed. Heckel, Über das Ibogin, die wirksame Substanz einer am Congo heimischen Pflanze aus der Gattung Tabernae montana 126. — St. Angerstein, Über 4,6-Dimethylpyrimidin 126. — E. Salkowski, Bemerkung zu dem Vortrag von A. Kossel: „Über den gegenwärtigen Stand der Eiweißchemie" 127.

Gärungschemie und Bakteriologie. O. Emmerling, Synthetische Wirkung der Hefenmaltase 128; Die Einwirkung des Sonnenlichtes auf Enzyme 128. — O. Laxa, Spaltung des Butterfettes durch Mikroorganismen 128. — F. W. J. Boekhout und J. J. Ott de Vries, Reifung der Edamer Käse 129. — Ed. von Freudenreich, Versuche mit „Tyrogen" 130. — Seige, Desinfizierende Wirkung der Alkoholdämpfe 130.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Stanislav Růžička, Systematische Unterss. über die Angreifbarkeit des Bleies durch das Wasser 131. — H. Wislicenus, Zur Beurteilung von Rauchschäden. Entgegnung an H. Ost 132. — Tjaden, F. Koske u. M. Hertel, Zur Frage der Erhitzung der Milch etc. 132. — Y. Kozai, Zur Kenntnis der natürlichen Milchgerinnung 133. — A. Maurizio, Einige Mehle und Brote aus Hungergegenden Rußlands 133. — Richard Kissling, Über Cigarren mit gebundenem Nikotin 134. — Adolf Beythien, Bericht über die Thätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1900 134. — V. Mainsbrecq, Fälschung von Pfeffer 134. — Eduard Spaeth, Der Nachweis künstlicher Färbung in Würsten 134.

Mineralogische und geologische Chemie. H. Traube, Über künstliche Darstellung von Mineralien durch Sublimation 135. — F. Slavík, Über die roten Zoisite aus Mähren 135; Über die wahrscheinliche Identität von Lussatit und Tridymit 136. — P. Hoffmann, Weitere Unterss. über die Moorerde von Bad Sülze 136.

Analytische Chemie. Watson Smith, Ein neues Glycerid: Glycerinphtalat 136. — Herm. Thiele und Hans Deckert, Zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung mit Eisen 136. — W. Appelius, Zur Härtebestimmung des Wassers 137. — William Ramsay und Ida Homfray, Kolorimetrische Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs 137. — J. Paessler und H. Sluyter, Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure in Leder 137. — Arthur Rosenheim und Ernst Huldschinsky, Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Zink 138. — Rudolf Fieber, Bestimmung des Wolframs in Wolframstahl 139. — Richard Zsigmondy, Die hochrote Goldlösung als Reagens auf Kolloide 139. — A. Steinmann, Zur Ausführung der Halphen'schen Reaktion 140. — J. Habermann u. A. Oesterreicher, Zur Prüfung weingeistiger Flüssigkeiten auf Methylalkohol 140. — F. K. Kleine, Resorption von Chininsalzen 140. — Albert Schütze, Weitere Beiträge zum Nachweis verschiedener Eiweißarten auf biologischem Wege 141. — A. Hilger und Ed. Spaeth, Nachweis künstlicher Süßstoffe 141. — A. Herlant, Die Eiweißkörper im Harn 141. — Otto Rossel, Über Nachweis von Blutfarbstoff im Harn 142.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. Nr. 2. 8. Januar.

Apparate.

J. Formánek, *Verbesserungen am Spektralapparate.* Vf. beschreibt eine Vorrichtung, welche in einfacher Weise eine gute Beleuchtung des Fadenkreuzes sichert, ohne genaue Messungen der hellen Linien eines Spektrums zu stören. Erscheinen bei manchen Apparaten die Spektrallinien trotz scharfer Einstellung des Fernrohrs nicht scharf, d. h. ihre Ränder verwaschen, so liegt dieser Fehler, wie bekannt, gewöhnlich in der mangelhaften Objektivlinse des Fernrohrs, welche mit sphärischer Abweichung behaftet ist. Zur Aufhebung dieses Fehlers schneidet man aus einer Scheibe von geschwärztem Blech einen etwa 0,5 cm breiten Spalt aus, dessen nötige Breite versuchsweise bestimmt wird, und befestigt die Scheibe dicht hinter der Objektivlinse des Fernrohrs. Es erscheinen dann alle Spektrallinien scharf. (Z. anal. Ch. 40. 729—32. November 1901. K. k. allgemeine Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag.) Woy.

R. Gnehm, *Kleine Mitteilungen.* Vf. teilt die Herst. einer *Mühle*, die im Laboratorium zum Pulverisieren von festen Körpern, zur Herst. von Pasten etc. angewendet werden kann, mit, sowie eine Apparatanordnung, welche kontinuierliches *Rühren im Glaskolben* neben Erhitzen am Rückflußkühler und gleichzeitige Zugabe an fester oder flüssiger Substanz gestattet. (Z. f. angew. Ch. 14. 1208—9. 26/11. 1901.) Woy.

Heinrich Göckel, *Über Definition von Meßinstrumenten und Maßflüssigkeiten.* Vf. spricht sich dafür aus, daß bei Instrumenten zur Bestimmung der D., bezw. des Vol. stets genau angegeben wird, bei welcher Temperatur die Aichung erfolgte, und auf welche Einheit sie bezogen ist. Er verteidigt ferner das Baumé-Aräometer, dessen Wert gegenüber den Prozentaräometern in der gleichmäßigen Teilung der Skala liege, und lenkt die Aufmerksamkeit auf einen Vorschlag Witt's, Kolben und Vollpipetten an Stelle einer auf ein bestimmtes Vol. gestellten Marke mit Millimeterteilung zu versehen. Dieselben bieten den großen Vorteil einer vollständig fehlerfreien Abmessung. Man notiert sich einfach bei diesen neuen Kolben und Pipetten den Stand an der Millimeterteilung für ein bestimmtes Vol. Fl., und zwar läßt sich derselbe für die verschiedenen Gebrauchstemperaturen sowohl nach dem wahren, wie nach dem Mohr'schen Liter in einer Tabelle übersichtlich zusammenstellen. (Chem.-Ztg. 25. 1084—86. 4/12. 1901. Laboratorium der Prüfungsanstalt für Apparate und Reagenzien. Dr. Sauer und Dr. Göckel. Berlin W.) Woy.

Gustav Christ & Co., *Ein neuer Trockenschrank mit konstanter Temperatur über 100° C.* Bei diesem neuartigen Trockenschrank wird durch Entw. von gespanntem Wasserdampf, der mit einem Thermoregulator in Verb. gebracht ist, die Gaszufuhr zum Brenner in einfacher und zuverlässiger Weise reguliert. Infolge seiner eigenartigen Konstruktion vermeidet dieser Schrank mit Sicherheit die bei Luftbädern so häufig vorkommende Temperaturüberschreitung, sowie die Anwendung von höher siedenden Fll. als W. Er erfordert vermöge seiner Temperaturkonstanz keinerlei

Beobachtung und Bedienung und kann deshalb auch ohne Aufsicht bei Nacht in Betrieb bleiben. (Chem.-Ztg. **25**. 1086. 4/12. 1901. Berlin.) Woy.

F. Allihn, *Neue Laboratoriumsapparate.* 1. *Verbrennungsofen* mit vereinfachten Bunsenbrennern. Der Ofen ist mit Vf.'s Brenner (Chem.-Ztg. **23**. 996; C. **1900**. I. 2) ausgestattet. — 2. *Dreifuſs* mit seitlicher Stütze. Die aus Fig. 4 ersichtliche Vorrichtung ist besonders zum Erhitzen der Zersetzungskolben bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, eine einzelne Bestimmung vorzunehmen. Die Apparate werden durch Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, geliefert. (Chem.-Ztg. **25**. 1113. 11/12. 1901.) Woy.

Carl Jung, *Hitzesammler.* Das Glühen oder Veraschen mancher Ndd. im Tiegel geht sehr langsam und unvollständig vor sich, da die an der äuſseren Tiegelwand emporsteigenden Verbrennungsgase den Zutritt der Luft verhindern. Durch den App. (Fig. 5 und 6) werden die Verbrennungsgase und auch die Luft in den Tiegel ge-

Fig. 4.

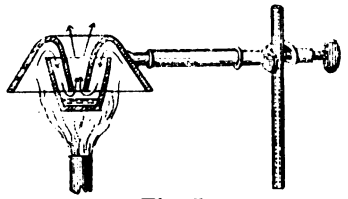


Fig. 5.

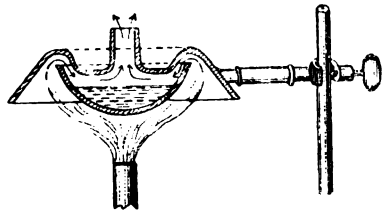


Fig. 6.

leitet und der Inhalt desselben sowohl mit der Hitze, als auch mit dem Sauerstoff der Luft in direkte Berührung gebracht, wodurch eine Abkürzung der Operation bedingt wird. In Form von Fig. 6 dient der Hitzesammler zur Beschleunigung des Abdampfens aus Schalen, indem die Ausströmungsgeschwindigkeit des Heizgases zum Teil dazu verwendet wird, die gebildeten Dämpfe von der Oberfläche rasch zu entführen und dieselbe stets der direkten Einw. der Heizgase auszusetzen. Die Apparate sind durch W. J. Rohrbeck's Nachfolger, Wien, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **25**. 1113. 11/12. 1901.) Woy.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Curie u. **A. Debierne**, *Über die durch die Radiumsalze hervorgerufene induzierte Radioaktivität.* Bekanntlich vermögen die Salze von radioaktivem Barium nicht nur in festem Zustande, sondern auch in wss. Lsg. den verschiedensten Körpern (Kupfer, Platin, Blei, Zinn, Aluminium, Glas, Papier, Wachs, Zinksulfid etc.) Radioaktivität mitzuteilen, wenn diese Körper mit dem radioaktiven Salz in ein Gefäſs eingeschlossen sind (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 768 und **133**. 276; C. **1901**. I. 989 u. **1901**. II. 570). Die induzierte Strahlung besteht, gleich jener des Radium-

salzes selbst, aus Strahlen, welche im Magnetfelde teils abgelenkt, teils aber nicht abgelenkt werden. Die Stärke der induzierten Radioaktivität u. die Geschwindigkeit ihres Eintritts ist unabhängig von der Natur u. dem Druck des Gases, welches sich in dem Gefäfs befindet. — Einige Substanzen, besonders die phosphoreszenzfähigen, fluorescieren, wenn sie mit einem Radiumsalz in ein Gefäfs eingeschlossen werden; so leuchtet Zinksulfid in diesem Falle ebenso stark, wie nach intensiver Belichtung. — Die induzierte Radioaktivität mehrerer in den gleichen aktivierenden Raum eingebrachter Körper ist desto gröfser, je gröfser die Distanz zwischen denselben ist. Dementsprechend ist auch die Radioaktivität (und die Fluoreszenz) der Glaswände eines Gefäfses, in welchem sich ein Radiumsalz befindet, proportional der Gröfse des von den Wänden eingeschlossenen Raumes. — Das Induzierungsvermögen wächst mit der Menge der in dem geschlossenen Gefäfs enthaltenen Radiumsalzlsg.; es verhält sich also nicht analog einem Dampfdrucke. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 931—34. 2/12. 1901.) BURIAN.

Alix de Hemptinne, *Einfluſs der radioaktiven Substanzen auf die Lumineszenz der Gase.* Der Verfasser hat gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 428), dafs ein Gas, welches bei einem bestimmten Drucke durch elektrische Schwingungen zum Leuchten gebracht wird, unter gleichzeitiger Einwirkung von X-Strahlen bereits bei einem höheren Druck leuchtet; so leuchtet O_2-Gas in dem letzteren Falle schon bei 68 mm (statt 51 mm) Druck. Ähnliches gilt für die Strahlen der radioaktiven Substanzen: Luft, welche bei 33 mm Druck durch elektrische Schwingungen zum Leuchten gebracht wird, zeigt bei Annäherung radioaktiver Substanzen an das Rohr, in das sie eingeschlossen ist, bereits bei 44 mm Druck Lumineszenz. — Eine lange Röhre, welche Luft von 10 mm Druck enthält, gerät bei genügender Annäherung an eine grofse Metallplatte, welche der Sitz TESLA'scher Schwingungen ist, ins Leuchten; entfernt man die Röhre, so schwächt sich die Lumineszenz ab u. erlischt endlich: nähert man der Röhre jetzt eine radioaktive Substanz, so leuchtet die betreffende Stelle der Röhre wiederum mit gelber Farbe auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 934—35. 2/12. 1901.) BURIAN.

Arrigo Mazzucchelli, *Eine eigentümliche Zelle mit Chromchlorid. Über das elektrochemische Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxydationsstufen.* CASE hat eine Zelle, bestehend aus Zinn in Chromchlorid gegen Platin in derselben Lsg. konstruiert und angegeben, dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur die elektromotorische Kraft 0, bei 95° die elektromotorische Kraft 0,25 habe. SKINNER (Philos. Mag. [5] **39**. 444; C. **95**. I. 1098) hat gefunden, dafs die Zelle bei 15° 0,44 und bei 97° 0,40 Volt besitze. Die Rk. in der Zelle beruht darauf, dafs in der Wärme sich Zinn unter B. von Chromchlorür löst und in der Kälte aus der Lsg. wieder abgeschieden wird. Die Unters. der Zelle von CASE ergab, dafs sich überhaupt keine konstanten Werte erhalten lassen. Die elektromotorische Kraft ändert sich bei jeder Erschütterung; auch in der Ruhe geht bei offener Kette die elektromotorische Kraft beständig herab. Bei höherer Temperatur ist die elektromotorische Kraft gröfser. Die Abnahme ist aber noch schneller als bei gewöhnlicher Temperatur. Die Schwankungen erklären sich dadurch, dafs die Lsg. infolge der Einw. des Zinns auf das Chromchlorid neben diesem immer noch Zinnchlorür und Chromchlorür enthält, deren Mengen je nach der Oberfläche des Zinns, der Dauer der Einw. etc. variieren und auch in den verschiedenen Teilen der Fl. nicht dieselben sind. Das Platin ist demnach von einer Mischung eines Chromo- mit einem Chromisalze umgeben. Sein Potential hängt ebenso wie in dem von PETERS (Z. physik. Ch. **26**. 193; C. **98**. II. 321) untersuchten Falle von dem Verhältnis dieser beiden Salze ab. Es wird die Theorie solcher Ketten mit gemischten Oxydations- und Reduktionsmitteln in bekannter Weise entwickelt.

Auch wird das zur Abscheidung von Metall aus der mittleren Oxydationsstufe führende Gleichgewicht zwischen dem Metall und seinen Oxydationsstufen erörtert. In dem vorliegenden Falle ist das Gleichgewicht dadurch kompliziert, daſs zwei Metalle, Zinn u. Chrom, in zwei Oxydationsstufen auftreten. Der Vf. versuchte rein chemisch das Gleichgewicht zwischen Zinn, Chromchlorid, Chromchlorür und Zinnchlorür festzustellen. Die bisher erhaltenen Zahlen ergeben keine der Theorie entsprechende Konstante. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 371—95. Padua.) BODLÄNDER.

R. Abegg, *Apparat zur Demonstration und Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten.* Der App. dient zur Demonstration des von STEELE (Proceedings Chem. Soc. **17**. 5; C. **1901**. I. 492. 990) und dem Vf. (Z. f. Elektrochemie **7**. 618; C. **1901**. II. 9) beschriebenen Verf. Es wird die Ionenbeweglichkeit mittels einer gelatinierten Indikatorlsg., deren Grenzen gegen zwei flüssige Lagg. sich bei Stromdurchgang verschieben, gemessen oder mittels eines Projektionsapparats demonstriert. (Z. f. Elektrochemie **7**. 1011—12. 21/11. 1901.) BODLÄNDER.

William Henry Whatmough, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten.* Auf Veranlassung von OSTWALD hat der Vf. eine Methode ausgearbeitet, um die Oberflächenspannung von Fll. aus dem Drucke zu bestimmen, bei welchem aus einer Kapillarspitze, die in die Fl. eintaucht, die Luft in Blasen eben austritt, resp. bei welchem die Blasenbildung eben aufhört. Die Methode vermeidet die Fehlerquellen der von SIMON und von JÄGER angewandten Methoden. Bestimmt man die Gleichgewichtsdrucke mit demselben Rohr für zwei verschiedene Fll., so stehen sie in demselben Verhältnis wie die Oberflächenspannungen. Wendet man Kapillaren von verschiedenem Durchmesser an, so ändern sich die Gleichgewichtsdrucke etwas. Innerhalb eines gewissen Intervalls aber bleiben sie genügend konstant.

Für die Oberflächenspannung von Salzlsg. ergab sich eine Bestätigung der Regel von QUINCKE, daſs bei Chloriden sich die Oberflächenspannung durch eine lineare Gleichung ausdrücken läſst. Ist y die Normalität der Lsg., so ist ihre Oberflächenspannung:

$$\gamma = 7{,}557 + 0{,}1857\ y.$$

Die Konstante stimmt nicht bei Lagg. von Chlorkalium und Chlornatrium. Bei Sulfaten ist die Konstante 0,1585, bei Nitraten 0,1535. Durch Stehenlassen ändert sich die Oberflächenspannung der Lagg. nicht. Binäre Flüssigkeitsgemische haben zum Teil eine unter Berücksichtigung der Kontraktion additive Oberflächenspannung; das gilt für Aceton und Chlf., Ä. und Chlf., Methylal und Isobutylacetat, Bzl. und Toluol, Bzl. und Aceton, W. und Chlorwasserstoff, W. und Salpetersäure. Andere Gemische zeigen in den Oberflächenspannungskurven ein Maximum, z. B. Schwefelsäure und W., andere ein Minimum und eine dritte Klasse nur eine Tendenz zur B. eines Minimums. Bei einzelnen binären Gemischen zeigt sich ein intermittierender Blasenstrom, der die Beobachtung erschwert. Es wurde auch die Oberflächenspannung von unvollkommen mischbaren Flüssigkeitspaaren untersucht. Bei steigender Temperatur nähern sich die Oberflächenspannungen der im Gleichgewicht befindlichen Schichten, bis sie bei dem kritischen Mischungspunkt zusammenfallen. Es wurden auch ternäre Gemische mit oder ohne Schichtenbildung untersucht. — Bei binären Gemischen ergab sich, daſs die Oberflächenspannung sich umgekehrt proportional der Kompressibilität ändert. Die entsprechenden Kurven sind vollkommene Spiegelbilder. (Z. physik. Ch. **39**. 129—93. 5/12. 1901. Leipzig.) BODLÄNDER.

Victor Henri, *Über das Gesetz der Wirkung des Invertins.* Es wurde Invertin aus Hefe gewonnen. Der Verlauf der Inversion von Rohrzucker unter dem Einfluſs

des Ferments wurde bei 25° untersucht. Es gilt für die Inversion durch Invertin nicht die übliche logarithmische Formel. Es ist also nicht die in jedem Moment invertierte Menge Rohrzucker dem vorhandenen Rohrzucker proportional. Vielmehr läßt sich die Inversion des Rohrzuckers durch die empirische Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left(1 + \frac{x}{a}\right)\cdot(a-x)$$

ausdrücken, wo a die Anfangsmenge des Rohrzuckers, x die zur Zeit t umgesetzte Menge Rohrzucker bedeutet. Bei den Verss. erwies sich die Wirkung des Invertins innerhalb 24 Stunden als ganz konstant und unabhängig von der schon geleisteten, invertierenden Wirkung. Es ist also in jedem Moment der Rk. die Geschwindigkeit nur von der Konzentration des Rohrzuckers und des Invertzuckers, nicht von dem Zustand des Ferments abhängig. In verschiedenen Versuchsreihen ändert sich die Konstante k_1 mit der Anfangskonzentration a, ohne indessen diesem Wert umgekehrt proportional zu sein. Abhängig ist die Wirkung von der Menge des vorhandenen Invertzuckers. Der Wert von k_1 ist derselbe, wenn man das Ferment auf eine Lsg. von 0,2-n. Rohrzucker und 0,03-n. Invertzucker, wie wenn man es auf 0,05-n. Rohrzucker wirken läßt. Dagegen ist k_1 weit größer, wenn die Anfangskonzentration nur 0,2 als wenn sie 0,5-n. Rohrzucker ohne Invertzuckerzusatz ist. Wahrscheinlich wirkt der osmotische Druck der Lsg. auf das festflüssige Invertin. (Z. physik. Ch. 39. 194—216. 5/12. 1901. Paris. Sorbonne.) BODLÄNDER.

Friedrich C. G. Müller, *Messende chemische Versuche.* Zum Auffangen von Gasen verwendet Vf. an Stelle pneumatischer Wannen den in Fig. 7 abgebildeten

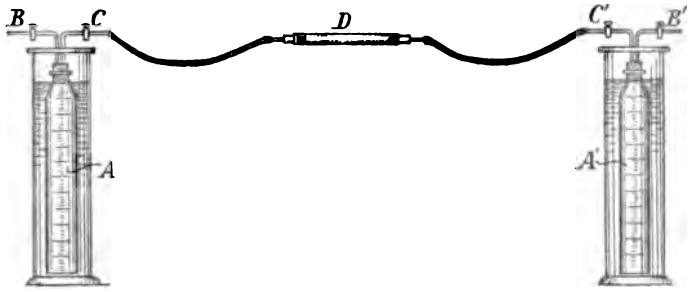


Fig. 7.

Glockenapp., der gleichzeitig zur Demonstration des quantitativen Verlaufs von Rkk. gasförmiger Körper benutzt werden kann. A und A' sind zwei schmale, tubulierte Glasglocken von 5 cm Weite, 35 cm lichter Höhe und etwas über 600 ccm Fassung. Sie werden durch je zwei Hahnenrohre, B, C und B', C', verschlossen, die mittels durchbohrter Kautschukstopfen eingelassen sind. Vom Stopfen beginnend, sind die Glocken von 10 zu 10 cm geteilt und stehen in 8 cm weiten, 40 cm hohen Standcylindern bis an den Hals in W. Durch einen 50 cm langen, kapillaren Schlauch sind C und C' mit dem Reaktionsrohr D vereinigt. Bei den meisten Experimenten ist D ein 2 cm weites u. 20 cm langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase. Zum Feststellen der Glocken in beliebiger Höhe dienen Klemmringe, die, in aus Fig. 8 ersichtlicher Weise gebogen, bei x u. y verlötet sind und bei z durch einen Schieber zusammengepreßt werden können. Ein bestimmtes, bei B, bezw. B' eingeführtes Gasvolum kann durch Heben oder Senken beliebig von einer Glocke zur anderen befördert werden. Der App. wurde von MAX KÄHLER & MARTINI, Berlin, geliefert.

Des weiteren beschreibt Vf. eine Reihe von Verss., die mit Hilfe des App. aus-

geführt werden können. I. *Luftanalyse und Verbrennung.* Das in Fig. 9 abgebildete Hahnenrohr wird als Brennerrohr in die Glocke *A* eingeführt, wenn Wasserstoff in Sauerstoff verbrannt werden soll. In das vertikale Rohrstück sind zwei in Glaskapillaren stehende Platindrähte eingeschmolzen, die zu elektrischer Zündung dienen. Um das Zusammenschmelzen des Glases zu verhindern, ist das Ende des Brennerrohres mit feuerfestem Thon ausgefüttert. — II. Analyse des Wassers. Zur Demonstration der *Zerlegung des Wasserdampfs* durch brennende Metalle verwendet Vf. den in Fig. 10 abgebildeten App. *D* ist ein Rohr aus böhmischem Glase, das mit

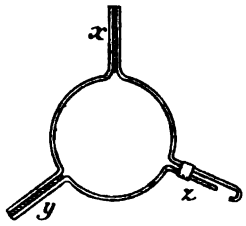


Fig. 8.

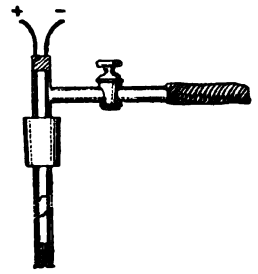


Fig. 9.

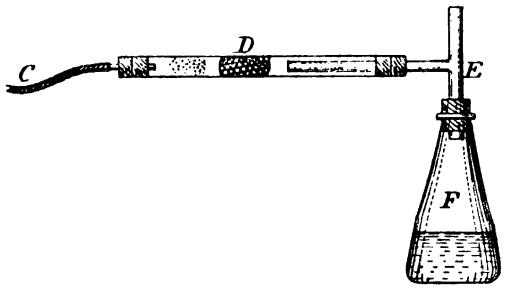


Fig. 10.

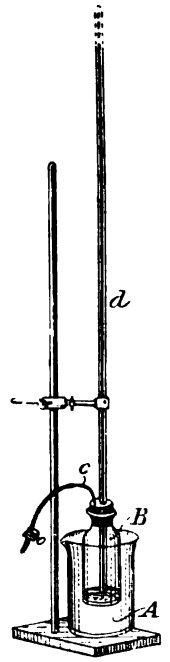


Fig. 11.

Magnesiumband beschickt wird. Dasselbe ist einerseits durch den Schlauch *C* mit einer auf Saugen gestellten tubulierten Glocke verbunden. In die andere Seite ragt das T-Rohr *E*. *F* ist eine kleine, das W. enthaltende Kochflasche. Nachdem in *D* das Magnesium auf die Entzündungstemperatur gebracht ist, wird durch Öffnen des Hahnes an der Glocke der in *F* entwickelte Wasserdampf über das Metall gesaugt. — Weitere vom Vf. beschriebene Verss. betreffen III. die *Wertigkeitsverhältnisse von Cl, O und N*, IV. *Gasvolum und Molekulargewicht* und V. *Reaktionen gasförmiger Körper untereinander.* (Z. physik.-chem. Unterr. **14**. 330—39.) ALEXANDER.

M. Dennstedt, *Ein einfaches Vorlesungsthermoskop.* Um die bei chemischen Prozessen auftretenden Wärmeerscheinungen zur Anschauung zu bringen, verwendet Vf. das in Fig. 11 abgebildete Instrument. *B* ist ein Pulverglas von 300—400 ccm Inhalt, das durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. *d* ist ein 1—2 m langes, 1,5 mm weites Glasrohr, *c* ein knieförmig gebogenes, dicht unter dem Kork endigendes Glasrohr, das durch ein kurzes Stück Schlauch mit Quetschhahn verschlossen wird. *A* ist das Reaktionsgefäß. In *B* werden 15—20 ccm gefärbtes W., A. oder dergl. eingefüllt. Bläst man durch den Schlauch in das Ge-

fäfs, so steigt die Fl. in das offene Rohr und kann durch Schliefsen des Quetschhahnes in beliebiger Höhe zum Stillstand gebracht werden. Soll das Instrument für steigende Temperaturen benutzt werden, so giebt man ihm einen niedrigen, für fallende Temperaturen einen hohen Flüssigkeitstand. Soll es für 0° und darüber benutzt werden, so stellt man das Gefäfs in schmelzendes Eis, giebt der Flüssigkeitssäule eine Höhe von 10—20 cm über dem Stopfen und markiert den Nullpunkt, sobald die Temperatur konstant geworden ist. Durch Eintauchen in wärmeres W. und mit Hilfe eines Quecksilberthermometers kann man die Höhe der Fl. auch für andere Temperaturgrade festlegen und auf einer Pappskala auftragen.

Die Empfindlichkeit dieser Thermometer mit aufrecht stehendem Rohr wird durch den mit der Höhe der Flüssigkeitssäule wachsenden Druck stark beeinträchtigt. Es lassen sich Thermometer von grofser Empfindlichkeit herstellen, wenn man das Thermometerrohr kurz über dem Gefäfs zur Horizontalen umbiegt. Ist der Inhalt eines solchen Thermometergefäfses = 200 ccm, der Querschnitt der Kapillare = 1 qmm, so entspricht 1° Temperaturunterschied 732 mm des Thermometerrohrs. Durch Vergröfserung des Luftgefäfses läfst sich die Empfindlichkeit beliebig steigern. Verss., ein solches Instrument zu exakten Messungen von Temperaturschwankungen zu benutzen, schlugen fehl, weil dasselbe auch gegen Druckschwankungen aufserordentlich empfindlich ist. (Z. physik.-chem. Unterr. **14**. 344—46. Chem. Staatslab. in Hamburg.)

ALEXANDER.

Anorganische Chemie.

A. Ladenburg, *Über Ozonbildung*. Bei seinen Verss., die besten Bedingungen für die *Ozonbildung auf elektrischem Wege* (durch dunkle Entladung) zu ermitteln, bediente sich der Vf. einer Akkumulatorenbatterie von 30, bezw. 20 Elementen, deren Ampèrezahl durch Widerstände beliebig verändert werden konnte; der Induktionsstrom wurde durch einen Siemensunterbrecher, der bei 60 Volt 2100 Umdrehungen und 42000 Unterbrechungen pro Minute ausführte, und einen grofsen Ruhmkorff von ca. 20 cm Durchmesser der Induktionsspirale hervorgerufen. Die Ozonisierung des Sauerstoffs geschah in einer durch Brunnenwasser gekühlten BERTHELOT'schen Röhre; der möglichst gleichmäfsige Gasstrom passierte 20, bezw. 30 Minuten eine Glaskugel, die dann geschlossen wurde. Der Ozongehalt wurde durch Titration mit KJ-Leg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1184; C. **1901**. I. 1340) festgestellt. — Der Vf. fand, dafs bei seiner Versuchsanordnung bei gegebener Spannung des Primärstromes das Optimum der Ozonausbeute bei einer bestimmten Intensität des Stromes liegt (vgl. die folgenden Tabellen, von welchen die letzte den Einfluss der Temperatur erkennen läfst).

I. Angewendet 30 Elemente; Temperatur 17°; Zeitdauer 20 Minuten.

Ampèrezahl . .	1	1,3—1,4	1,7—1,8	1,8	1,9	**2,2**	3,0	3,0	3,5
Ozongehalt . . .	5,28	6,11	6,77	6,94	6,95	**7,56**	6,23	6,12	5,23.

II. Angewendet 30 Elemente; Temperatur 17—20°; Zeitdauer 30 Minuten.

Ampèrezahl	1,2	1,8	**2,2**	2,5
Ozongehalt	8,11	8,33	**10,29**	10,00.

III. Angewendet 20 Elemente; Temperatur 19°.

Ampèrezahl	1,2	**1,8**	2,0	2,5
Ozongehalt	8,02	**8,33**	8,15	7,89.

IV. Angewendet 30 Elemente; 2,2 Ampère.

Temperatur . .	30°	25°	20°	17°	16,5°	15°	10° (?)	1°	**0°**
Ozongehalt . .	4,55	6,54	6,41	7,56	7,69	7,82	8,53	10,49	**10,79.**

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3849—51. 7/12. [5/11.] 1901. Chem. Inst. der Univ. Breslau.)

STELZNER.

H. C. H. Carpenter, *Über die Oxydation der schwefligen Säure zu Dithionsäure durch Metalloxyde.* Dithionsäure entsteht bei der Einw. von schwefliger S. auf Eisenoxydhydrat, $Fe_2O_6 \cdot 3H_2O$, Manganoxydhydrat, $Mn_2O_6 \cdot H_2O$, und Kobaltoxydhydrat, $Co_2O_6 \cdot 3H_2O$, nicht aber mit Nickeloxydhydrat, $Ni_2O_6 \cdot 3H_2O$. Eine fast theoretische Ausbeute an Dithionsäure wird nur bei Anwendung von Eisenoxydhydrat erhalten, und man kann als höchst wahrscheinlich annehmen, daſs im Falle des Mangans, Kobalts u. Nickels infolge der gröſseren Energieentw. bei der Reduktion der Oxyde eine teilweise oder völlige Zers. der Dithionsäure in Schwefelsäure und schweflige S. eintritt. Denn es zeigt sich, daſs die Ausbeute an Dithionsäure um so höher ist, je gröſser die zur Reduktion der Hydroxyde erforderliche Energie ist.

So liefert Eisenhydroxyd die höchste Ausbeute, denn hier ist die zuzuführende Energiemenge so groſs, daſs die Rk. fast ganz bei der durch die Gleichung:

$$Fe_2(OH)_6 + 3SO_2 = FeS_2O_6 + FeSO_3 + 3H_2O \quad (1)$$

dargestellten Stufe aufgehalten werden kann. Nur ein sehr kleiner Teil der Dithionsäure zers. sich wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$FeS_2O_6 = FeSO_4 + SO_2. \quad (2)$$

Beim Manganhydroxyd wird dagegen ca. $^1/_4$, beim Kobalthydroxyd ca. $^3/_4$ der gebildeten Dithionsäure nach obiger Gleichung (2) zerstört. Die Reduktion des Nickelhydroxyds ist im Gegensatz zu derjenigen der erwähnten drei Hydroxyde eine exothermische Rk., u. die entwickelte Energie so groſs, daſs völlige Zers. der Dithionsäure eintritt.

Vf. konnte ferner die Resultate von Gay-Lussac und Welter bestätigen, daſs bei Einw. von SO_2 auf die Peroxyde des Bleies u. Bariums keine Dithionsäure entsteht. Beim Studium der Einw. von SO_2 auf die Dithionate der beiden Metalle ergab sich, daſs Bariumdithionat ganz unverändert bleibt, während Lagg. von Bleidithionat sogar bei 5° augenblicklich zers. werden unter Fällung von Bleisulfit und B. freier Dithionsäure. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 212—13. 28/11. [21/11.*] 1901.)

Fahrenhorst.

O. Kühling, *Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure.* Nach Ostwald ist, wie bekannt, die elektrische Leitfähigkeit ein direktes Maſs für die Stärke der SS., nach Lellmann ist die chemische Wirkungsintensität dem Dissociationsgrade dagegen nicht proportional. — Aus seinen Verss. über die Einw. von CO_2 auf unter konz. NaCl-, bezw. $NaNO_3$-Lagg. suspendiertes Kupferoxyd (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2849; C. **1901**. II. 972) hatte der Vf. geschlossen, daſs Salz- und Salpetersäure im Sinne Ostwald's annähernd gleich starke SS. seien; die folgenden Studien ergaben jedoch, daſs HgO und PbO von CO_2 unter konz. NaCl-Lagg. in weit stärkerem Maſse gel. werden als unter $NaNO_3$-Lagg. Der Vf. schlieſst hieraus, daſs die Salpetersäure erheblich stärker sauer ist als die Salzsäure; da die Leitfähigkeit beider SS. aber annähernd gleich ist, so wäre durch das erwähnte Verhalten der beiden SS. ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Lellmann'schen Ansicht gegeben. — Unter konz. *Kochsalzlösung* suspendiertes *Quecksilberoxyd* wird von CO_2 meist schon im Laufe einiger Stunden völlig zers. Die Lsg. scheidet NaCl, bezw. dessen Doppelsalz mit $HgCl_2$ ab und giebt mit Schwefelammonium oder $SnCl_2$ starke Ndd. Da beim Kochen nur ein minimaler Nd. entsteht, ist das Hg als Chlorverb., nicht als Dicarbonat, gel. Auch von Kochsalz allein wird, allerdings nur in sehr geringer Menge, HgO in l. Salze übergeführt. — Unter konz. $NaNO_3$-Nitrat wurde das HgO von CO_2 dagegen fast garnicht angegriffen. — Beim *Bleioxyd* sind die Versuchsergebnisse durch die groſse Tendenz dieses Oxyds zur Carbonatbildung etwas getrübt; auch von Kochsalzlsg. für sich wird das PbO angegriffen, und zwar stärker als HgO. Aus NaCl-Lsg. nimmt das Oxyd Salzsäure und aus Salpeterlsg. Salpetersäure auf; die

Menge der letzteren S. ist gröfser als beim CuO und HgO, erscheint aber gering im Vergleich zu den aus NaCl-Lsg. aufgenommenen Chlormengen. — Als mikrokrystallin. PbO unter NaCl-Lsg. mehrere Tage mit CO_2 behandelt wurde, ging es in ein weifses chlorhaltiges Pulver über. Letzteres liefs sich durch k. W. von NaCl befreien, gab aber an h. W. immer neue Mengen Chlor ab, so dafs in ihm ein Gemisch von Bleicarbonat mit einem basischen Bleichlorid vorzuliegen scheint. — Unter kons. $NaNO_3$-Lsg. wandelte sich das PbO bei 5—6-tägigem Einleiten von CO_2 in ein heller gelbgefärbtes, amorphes Pulver um, das etwas Salpetersäure und viel Kohlensäure enthielt. — In den Filtraten von den Ndd. war bei Anwendung von NaCl Na-Dicarbonat gel., denn die Fl. entwickelte beim Kochen CO_2 und brauste auch nachher auf Zusatz von Salzsäure auf. — Die salpeterhaltigen Filtrate gaben beim Erwärmen alle Kohlensäure ab, enthielten also nur gel. CO_2. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3941 bis 3945. 7/12. [14/10.*] 1901. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

G. Urbain und **H. Lacombe**, *Über ein neues, flüchtiges Berylliumsalz.* Wird Berylliumoxyd in verd. Essigsäure aufgel. u. die durch Verdunsten der Lsg. erhaltene gummiartige M., aus welcher eine bestimmte Verb. nicht erhalten werden kann, mit sd. Eg. behandelt, so entstehen beim Abkühlen Krystallnadeln, welche ein *basisches Berylliumacetat* der Formel $(CH_3 \cdot CO_2)_6Be_4O$ sind, F. 283—284°, Kp. 330—331° unkorr. Die Formel des Salzes, welche sich aus der DD. und der Analyse ergiebt, ist ein neuer Beweis für die Diatomizität des Be. Zur Analyse des Salzes wurde aufser der Verbrennung eine Best. der Essigsäure vorgenommen. Wird zu diesem Zwecke das Salz in absolutem A. gel. u. mit alkoh. KOH behandelt, so entsteht kein Nd., fügt man aber eine Spur W. hinzu, so wird die gesamte Beryllerde ausgefällt: ein bemerkenswerter *Fall von Ionisation*. Auffallenderweise bildet sich dieses basische Acetat in stark saurer Lsg. Beim Lösen des Salzes in Essigsäure, welche mit HCl gesättigt ist, und beim Erhitzen dieser Lsg. auf 150° (Rohr) findet keine Veränderung des basischen Acetats statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 874—76. [25/11.* 1901.].) HESSE.

G. Saget, *Einwirkung des roten Blutlaugensalzes und der löslichen Chlorate auf Chromsalze.* Chromchlorat zers. sich beim Kochen seiner wss. Lsg. unter B. von CrO_3, die Ggw. von rotem Blutlaugensalz begünstigt die Rk. Mischt man 1 Mol. rotes Blutlaugensalz, 1 Mol. Na-Chlorat und 1 Mol. Cr-Sulfat und läfst das Gemisch in wss. Lsg. 1 Stunde kochen, so fällt Berlinerblau aus, und in der Lsg. finden sich CrO_3, Chloride, überschüssiges Ferricyanid und ein Ferrisalz. Analoge Zerss. finden statt bei Variierung der Mengenverhältnisse. Auch teigförmiges Cr_2O_3 wird bei längerem Kochen mit einer Lsg. von rotem Blutlaugensalz und Na-Chlorat zu CrO_3 oxydiert. (Mon. scient. [4] **15**. II. 764. Dezember 1901.) HENLE.

A. Bach, *Zur Kenntnis des Mechanismus der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Permangansäure.* Durch diese Unters. beabsichtigt Vf. zu zeigen, dafs das von v. BAEYER und VILLIGER auf Grund ihrer Beobachtungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2488; C. **1900**. II. 940) der TRAUBE'schen Auffassung zugesprochene Übergewicht gegenüber der BERTHELOT'schen Hypothese unberechtigt sei. Die Verss. zur Entscheidung dieser Frage bestanden zunächst in dem Vergleich der Menge des jodometrisch bestimmten aktiven Sauerstoffs mit dem durch Oxydation mittels Permanganat beim Äthylhydroperoxyd ermittelten Sauerstoff. Nach TRAUBE's Ansicht, dafs die Umsetzung von H_2O_2 mit $KMnO_4$ nur auf der Oxydation des Wasserstoffs vom H_2O_2 beruht, ist zu erwarten, dafs sich beim Äthylhydroperoxyd die mit Jod, resp. Permanganat ermittelten Sauerstoffmengen wie 2 : 1 verhalten. Thatsächlich wurde das Verhältnis 1 : 1 festgestellt, wenn zu den Titrationen mit $KMnO_4$ $MnSO_4$ zugesetzt wurde. Der Vf. mifst dem Befunde keine Beweiskraft bei, weil bei Ggw.

von $MnSO_4$ das Äthylhydroperoxyd zu Hydroperoxyd hydrolysiert werde. Deshalb untersuchte Vf. das Verhältnis zwischen der von der Sulfomonopersäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3111; C. **1900**. II. 1229; Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1520; C. **1901**. II. 88) bei der Umsetzung mit Permanganansäureanhydridlsg. verbrauchten Menge der letzteren mit dem dabei entwickelten Sauerstoff. Nach der Ansicht von TRAUBE ist zu erwarten, daſs die gleiche Menge Sauerstoff von entsprechenden Mengen von Hydroperoxyd- und Sulfomonopersäurelsg. geliefert, aber von der letzteren nur die Hälfte der Permanganansäureanhydridlsg. im Vergleich zur Hydroperoxydlsg. verbraucht werden dürfe. Die Verss. ergaben, daſs mehr Permanganansäureanhydridlsg. als dieser Voraussetzung entsprechend verbraucht und weniger Sauerstoff abgegeben wurde. Das Sauerstoffdefizit entsprach dem (unabhängig von der TRAUBE'schen Ansicht berechneten) Minderverbrauch an Permanganansäureanhydrid. Dieser letztere hängt wahrscheinlich mit der B. einer dem Hydrotetroxyd entsprechenden Persäure zusammen. Der Vf. folgert aus seinen Beobachtungen, daſs Permanganansäure u. Hydroperoxyd an der Umsetzung in gleicher Weise beteiligt sind, und hält die Ansicht von BERTHELOT für rationeller, für elementare Lehrbücher aber keine geeignet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3851—55. 7/12. 1901. Genf. Privatlaboratorium.) BÖTTGER.

K. A. Hofmann und **A. Jenny**, *Neue Isomeriefälle bei den Kobalttetramminen.* In Fortsetzung einer früheren Unters. (Z. anorg. Ch. **16**. 377; C. **98**. I. 1162) hat sich ergeben, daſs von den Tetramminen $CoAm_4(SO_3)_2NH_4$, resp. Na zwei Isomere existieren, deren Verschiedenheit nicht auf Dimorphie oder auf Schwefligsäureisomerie, sondern auf einen Unterschied in der räumlichen Anordnung der Bestandteile des Komplexes hindeutet. Zur Darst. der erwähnten Salze diente das Carbonatotetramminchlorid oder eine durch 48stündiges Stehen an der Luft oxydierte ammoniakalische Lsg. von Kobaltacetat. Beim Einleiten von SO_2 in die letztere unter Wasserkühlung entsteht ein braungelber Nd. (Sulfitnd.) und darüber eine rotbraune Fl. (Sulfitfiltrat). Das Salz $[CoAm_4(SO_3)_2]NH_4 + 3H_2O$ erhält man rein durch Zusatz von NH_3 zu dem Sulfitfiltrat oder durch Verreiben von 5 g Carbonatotetramminchlorid, 5 g neutr. Ammoniumsulfit und 10 ccm W.; beim Stehen scheiden sich die braunen Prismen ab. Dieselben sind doppeltbrechend mit gerader Auslöschung, geben das W. im Vakuum vollständig ab; konz. H_2SO_4 löst mit rotvioletter Farbe, rauchende Salzsäure färbt sich damit zuerst bräunlich gelb, dann violett, schlieſslich blau. — Das Salz lieſs sich in Praseochlorid umwandeln. Die Sulfitgruppen stehen vermutlich in 1,2-Stellung. Das isomere Salz $[CoAm_4(SO_3)_2]NH_4 + 4H_2O$ entsteht neben dem ersten u. krystallisiert später aus. Es bildet rötlichgelbe, doppeltbrechende Prismen mit einer Auslöschungsschiefe $= 40°$, verwittert über Schwefelsäure schnell; das letzte Verbindungsgewicht W. entweicht langsam im Vakuum, rasch bei 80°. Konz. H_2SO_4 löst es mit gelbroter Farbe, die bald in blaustichig-rot übergeht; rauchende Salzsäure färbt sich mit der Substanz gelbrot, dann bräunlich. Die Sulfitgruppen stehen in 1,6-Stellung.

Das *disulfitotetramminkobaltisaure Natrium*, $CoAm_4(SO_3)_2Na + 2H_2O$, bildet gelbbraune bis schwarzbraune, doppeltbrechende, rechteckige Platten mit gerader Auslöschung. Das W. entweicht leicht bei 110°. Konz. H_2SO_4 löst mit rotvioletter Farbe, rauchende Salzsäure färbt sich damit bräunlichgelb, dann braunrot, violett u. endlich blau. Damit (chemisch) identisch ist das Salz $CoAm_4(SO_3)_2Na + 3H_2O$, welches aus verdünnteren Lagg. ausfällt u. langgestreckte, doppeltbrechende, rotbraune Nadeln von gerader Auslöschung bildet. — Die Molekulargewichtsbestimmung ergab für jenes 173,23 für 346,49. Die Sulfitgruppen stehen in 1,2-Stellung. — Das isomere Salz $CoAm_4(SO_3)_2Na + 4H_2O$ bildet goldgelbe, langgestreckte, rechteckige Platten, doppeltbrechend mit einer Auslöschungsschiefe $= 42°$, wird von konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe, die bald in violettrot übergeht, gelöst. Rauchende Salzsäure färbt

sich damit gelbrot, bald bräunlich. Das Salz $Co_2Am_8(SO_3)_5 + 6H_2O$ stellte sich als eine Doppelverb. von Pentamminsulfit mit einem wenig beständigen Triamminsulfit heraus. — Als Nebenprodd. bei der Darst. der Tetramminsalze wurden die Salze $Co_2Am_8(SO_3)_6Na_2 + 6H_2O$ und $Co_2Am_8(SO_3)_6Na_2 + 6H_2O$ erhalten. Das erstere bildet gelbe, das zweite gelbbraune Krystalle. — Das kobaltoschwefligsaure Ammonium, $Co(SO_3)_2(NH_4)_2 + H_2O$, bildet rosafarbene, doppeltbrechende Kryställchen. — In saurer Lsg. vollzieht sich die Rk. zwischen SO_2 und Kobaltiamminen wesentlich anders. Beispielsweise entsteht dann ein violettes, saures Sulfit $CoAm_4(CO_3)SO_3H$. Von Sulfitokobaltamminen mit drei NH_3 wurden folgende Verbindungen isoliert: 1. $CoAm_3(H_2O)(SO_3)_2Na + 2H_2O$, 2. $CoAm_3(SO_3)_2 + 3H_2O$ u. 3. $CoAm_3(SO_3)_2H + 2H_2O$. Die Darst. von 2. u. 3. erfolgt durch Einleiten von SO_2 in eine oxydierte ammoniakalische Lsg. von Kobaltacetat und Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu dem Filtrat von der hierbei entstehenden Fällung. 2. bildet grofse, dunkelbraune Prismen, welche wl. sind u. mit kons. H_2SO_4 eine tiefviolette Lsg. geben, aus der Salzsäure ein graugrünes Pulver ausscheidet. 3. bildet dunkelbraune, doppeltbrechende, sechseckige Tafeln, swl. in W., kons. H_2SO_4 bildet damit eine amethystfarbene Lsg. HCl wird grün gefärbt u. scheidet allmählich ein graugrünes Pulver ab. Zur Darst. von 1. wird wie bei 2. u. 3. verfahren, nur wird eine ammoniakalische Natriumsulfitlsg. an Stelle von NH_3 zu dem Filtrat gegeben. Die entstehende Fällung bildet dunkelbraune Krystalle; die Auslöschungsrichtung ist den Diagonalen parallel, ist in W. wl., starke Salzsäure wird smaragdgrün, dann bläulich gefärbt, allmählich scheiden sich graugrüne Kryställchen ab, welche sich nach Reinigen als Dichrochlorid $CoAm_3 \cdot H_2OCl_2$, resp. dessen Isomeres herausstellten. Bei 100° giebt das Salz 1. zwei Verbindungsgewichte W. ab, so dafs es als *disulfitoaquotriamminkobaltsaures Natrium* anzusehen ist. Die drei letzten Salze sind deshalb von besonderem Interesse, weil man von ihnen aus ziemlich leicht zu dem Dichrochlorid gelangen kann.

Die Vff. haben mit Bezug auf die Darst. des *Pentammins*, $(CoAm_3)_2(SO_3)_3 + 3H_2O$ oder $(CoAm_5H_2O)_2(SO_3)_3 + H_2O$ festgestellt, dafs es sich aus der Mutterlauge der Tetrammine eventuell bei Zusatz von A. in bronzenen Blättchen abscheidet. Durch Lösen in kons. H_2SO_4 u. Fällen mit starker Salzsäure erhält man das Chloropentamminkobaltchlorid $(CoAm_5Cl)Cl_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3855—73. 7/12. 1901. München. Chem. Lab. d. Akademie d. Wissenschaften.) BÖTTGER.

J. Koppel u. E. C. Behrendt, *Sulfite und Sulfate des vierwertigen Vanadins.* Die hier mitgeteilten Ergebnisse sind die Resultate von Vorversuchen zu einer ausführlichen Untersuchung über den amphoteren Charakter des Vanadins in seinen vierwertigen Verbindungen. I. Vanadylsulfit und seine Mischsalze. Bei der Einw. von SO_2 auf Vanadate unter Zusatz verschiedener Mengen von Alkalisulfiten entstehen zwei verschiedene Salze; blaue: $R_2^IO \cdot 2SO_2 \cdot 3VO_2 + H_2O$, resp. grüne: $R_2^IO \cdot 2SO_2 \cdot VO_2 + H_2O$. *Ammoniumvanadylsulfite.* Das blaue Salz wird erhalten beim Eindampfen einer mit SO_2 gesättigten Lsg. von 1 Mol. Ammoniumvanadat und 1 Mol. NH_3 unter Behandlung von SO_2. Es bildet blaue, länglichrechteckige Tafeln, in k. W. ohne Zers. l., beim Erhitzen entweicht SO_2. Bei Zusatz gröfserer Mengen neutraler Ammoniumsulfitlsg. zu einer durch SO_2 reduzierten Ammoniumvanadatlsg. scheidet sich nach Eindampfen das grüne Salz mit $2H_2O$ ab. Löst sich in Wasser unter Zers. — Die *Kaliumvanadylsulfite* ohne, resp. mit $5^1/_2$ H_2O werden auf entsprechende Weise wie die Ammoniumsalze erhalten; sie sind etwas beständiger. — Die Natriumsalze sind unbeständiger, weshalb bei ihrer Darst. Erwärmen zu vermeiden ist; sie krystallisieren mit 4-, resp. $5H_2O$. Bei einem qualitativen Überführungsversuch mit dem blauen Salz ergab sich, dafs Vanadin an die Anode wandert, vermutlich enthält die Lsg. ein Vanadylsulfitanion. *Vanadylsulfit* wird erhalten, wenn man zu einer Lsg. von Ammoniumvanadat so viel $Ba(OH)_2$ giebt, dafs sich Barium-

metavanadat bildet, NH_3 fortkocht, SO_2 einleitet, vom ausgeschiedenen $BaSO_4$ abfiltriert und die Lsg. unter Einleiten von SO_2 eindampft. Es scheiden sich dann dunkelbraune, mikroskopische Tafeln der Zus. $3VO_2 \cdot 2SO_2 \cdot 4{,}5H_2O$ ab.

II. Verbb. des vierwertigen Vanadins mit Schwefelsäure. Die Salze bilden leicht übersättigte Lsgg. Die Darst. erfolgte durch Eindampfen einer mit SO_2 reduzierten schwefelsauren Lsg. von Alkalivanadat, die mit einem Überschufs von Alkalisulfat (2—3 Mol.) versetzt wurde, bis zur Schwefelsäurekonsistenz. Die Salze bilden hellblaue, mikrokrystallinische Pulver von der Zus. $2VOSO_4 \cdot (R')_2SO_4 + xH_2O$. Die Salze sind sehr hygroskopisch. Ferner erhielten die Vff. das Salz: $(NH_4)_2SO_4 \cdot VOSO_4 + 3{,}5H_2O$. Das von Gerland (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 2101 u. **11**. 98) erhaltene saure Salz ist die den Alkalivanadylsulfaten zu Grunde liegende freie Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3929—36. 7/12. [November.] 1901. Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.) Böttger.

Organische Chemie.

P. Carré, *Esterifizierung der phosphorigen Säure durch Glycerin und Glykol.* Erhitzt man in molekularen Mengen Glycerin und phosphorige S., so wird ein Teil der S. unter B. von *glycerinphosphoriger Säure*, $\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix}O\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH\\OH\end{matrix}$ + H_2O, esterifiziert. Diese S. verhält sich bei Ggw. von Helianthin u. Phenylphtaleïn wie eine einbasische S. Verfolgt man titrimetrisch den Verlauf der Esterifizierung, so ergiebt sich, dafs ein Maximum der Esterbildung bei 125° nach Verlauf von 20 Stunden eintritt. Die Menge der esterifizierten S. beträgt dann 60,5%. Erfolgt die Esterifizierung im Vakuum bei 15 mm Druck u. 125°, so ist das Maximum dasselbe, es wird aber schon nach 10stündigem Erhitzen erreicht. Beide OH-Gruppen der phosphorigen S. konnten nicht esterifiziert werden. Die glycerinphosphorige S. wird beim Erhitzen mit W. in die Komponenten zerlegt. Das Ba-Salz der glycerinphosphorigen S., $C_3H_{12}O_{10}BaP_2$, ist all. in W., absorbiert an feuchter Luft 3 Mol. H_2O unter B. einer sirupösen M. — Das Ca-Salz hat analoge Eigenschaften. Dieses Salz ist mit dem von Lumière & Perrin (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 643; C. **1901**. II. 1149) dargestellten Salz identisch.

Esterifizierung der phosphorigen Säure durch Glykol. Die Rk. ist der B. der glycerinphosphorigen Säure analog. Es entsteht die einbasische *glykolphosphorige Säure*, $\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix}O\cdot CH_2\cdot CH_2OH\\OH\end{matrix}$, welche ein zerfliefsliches Ba-Salz, $C_4H_{12}O_6BaP_2$, bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 882—84. [25/11.* 1901.].) Hesse.

Marcel Delépine, *Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetaldehyd, Propylaldehyd und Aceton.* Vf. hat untersucht, ob Acetaldehyd u. Propylaldehyd in analoger Weise wie Trioxymethylen (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 831; C. **1900**. I. 101) mit H_2SO_4 reagieren. Es ergab sich, dafs beim Einleiten von Acetaldehyd, Propylaldehyd u. Aceton in rauchende H_2SO_4 mit 50% Anhydridgehalt eine Sulfonierung eintritt. Acetaldehyd bildet hierbei *Äthanal-2,2-disulfonsäure*, $CH(SO_3H)_2 \cdot CHO$, daneben wenig Methandisulfonsäure. Leitet man Acetaldehyd in konz. H_2SO_4 (66°), so verwandelt sich der Aldehyd in *Crotonaldehyd*, ohne dafs B. von Sulfonsäuren beobachtet wird. — Bei Einw. von rauchender H_2SO_4 auf *Propylaldehyd* entsteht *Propanal-2,2-disulfonsäure*, $CH_3 \cdot C(SO_3H) \cdot CHO$, und daneben *Äthandisulfonsäure*, $CH_2 \cdot CH(SO_3H)_2$. Da das Ba-Salz der letzteren S. dieselben Löslichkeitseigenschaften, wie das von Guareschi (Liebig's Ann. **223**. 302) beschriebene Ba-Salz zeigt, so hat die erhaltene Sulfonsäure möglicherweise auch die von Guareschi an-

genommene symmetrische Formel $CH_2(SO_3H)\cdot CH_2(SO_3H)$. Die Propanal-2,2-disulfonsäure giebt beim Behandeln mit Barytw. Ameisensäure und Äthylidendisulfonsäure.

Versetzt man rauchende H_2SO_4 mit *Aceton* unter Abkühlung, so wird *Propanon-1,3,3-trisulfonsäure*, $CH_2(SO_3H)\cdot CO\cdot CH(SO_3H)_2$, und deren Spaltungsprod., Acetosulfonsäure, $CH_2(SO_3H)\cdot COOH$, und Methionsäure, $CH_2(SO_3H)_2$, erhalten. Das Ba-Salz der Propanontrisulfonsäure, $C_3H_3O(SO_3)_3Ba_{1,5} + H_2O$, ist ll. in W., wird durch allmählichen Zusatz von A. zu der h. wss. Lsg. gefällt. Auch das Pb-, Ag- u. Cu-Salz ist ll. in W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 876—78. [25/11.* 1901.].) Hesse.

A. Richard, *Über die elektrolytische Darstellung von Halogenverbindungen der Ketone.* Beim Leiten des elektrischen Stromes in ein Gemenge von HCl u. Aceton entsteht *Monochloraceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2Cl$. Die Ausbeute wächst mit der Stromintensität, solange Aceton im Überschufs vorhanden ist. Gute Resultate wurden bei Anwendung von 3 Vol. Aceton u. 2 Vol. HCl erhalten. Wenn die Stromdichte sich an der Anode verringert, so erhöht sich die Ausbeute. Eine Anode mit grofser Oberfläche ist also vorteilhaft, desgl. ist Kühlung des Gefäfses mit W. empfehlenswert. Der an der Kathode sich entwickelnde H ist fast ohne Einw. auf die Ausbeute. — In analoger Weise erhält man beim Einleiten des elektrischen Stromes in ein Gemenge von HBr u. Aceton das *Monobromaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2Br$. Vorteilhaft arbeitet man bei 35—40°. Die Entw. des H mufs bei dieser Darst. aufserhalb des Gefäfses stattfinden, in welchem sich das Monobromaceton bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 878—80. [25/11.* 1901.].) Hesse.

J. Klimont, *Über die Einwirkung der höheren aliphatischen Säuren auf neutrale Alkalicarbonate.* Wasserunl. *aliphatische Säuren* reagieren in passendem Medium auf Alkalicarbonate unter B. der Alkalisalze der SS., aber ohne dafs Kohlensäure entweicht. In alkoh. Lsg. gebrauchen die Laurin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- u. Ölsäure genau 1 Mol. Natriumcarbonatlsg. bis zur Neutralität, während die teilweise in W. l. Caprinsäure etwas weniger Soda verbraucht. Der Nachweis, dafs neben den Salzen der Fettsäuren Natriumbicarbonat entsteht, wurde so geführt: Eine Benzollsg. von Ölsäure wurde mit einem Überschufs von Soda in konz. wss. Lsg. verrührt; der Nd. wurde mit Aceton extrahiert, getrocknet, zerrieben u. mit sd. A. erschöpft. Der Rückstand erwies sich dann als reines Natriumbicarbonat. (J. pr. Chem. [2] **64**. 493—95. 11/11. [14/10.] 1901. Wien.) Rassow.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 14. *Über die Konstitution der ungesättigten und aromatischen Verbindungen.* Erlenmeyer jun. hat vor kurzem (Liebig's Ann. **316**. 43ff.; C. **1901**. II. 19ff.) die vom Vf. aufgestellten und experimentell begründeten Ansichten über ungesättigte u. aromatische Verbb. mit rein theoretischen Spekulationen angegriffen u. seinerseits die Natur dieser Verbb. theoretisch zu erklären versucht. Vf. berichtigt in vorliegender Abhandlung verschiedene Mifsverständnisse, die sich in Erlenmeyer's Äufserungen über des Vf.'s Theorien finden, und weist nach, dafs Erlenmeyer's Vorstellungen zu Konsequenzen führen, die mit bestimmten Thatsachen in unvereinbarem Widerspruche stehen. (Liebig's Ann. **319**. 129—43. 4/12. [5/9.] 1901. München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) Helle.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 15. *Über ungesättigte γ-Laktone.* Aus den Unterss. über Phenacylhydrozimmtsäure u. Desylessigsäure (Thiele und Mayr, Liebig's Ann. **306**. 176. 194; C. **99**. II. 46. 49) einerseits und den in den nachstehenden Referaten mitgeteilten Thatsachen andererseits ergiebt sich, dafs den gesättigten γ-Ketonsäuren zwei Reihen ungesättigter (α-β- u. β-γ-) Laktone — Vf. schlägt vor, sie als *Crotonlaktone* zu bezeichnen und

die Lage der Doppelbindung, vom Carboxyl aus gerechnet, mit Δ^1 u. Δ^2 anzugeben; etwaige Substituenten wären dann zu numerieren — zugehören, die bei der Aufspaltung in die Ketonsäure übergehen. Wo die Konstitution der S. es zuläßt, wie z. B. bei der Dihydrocornicularsäure, kann zu diesen beiden noch ein drittes ungesättigtes Lakton hinzukommen, dessen Doppelbindung jedoch außerhalb des Laktonringes liegt.

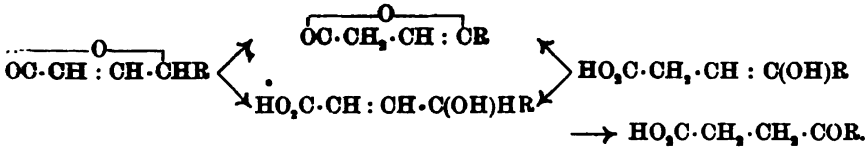
Zur Unterscheidung der beiden Reihen von Crotonlaktonen haben sich einige ziemlich allgemein anwendbare Rkk. ergeben. So liefern die Δ^1-Crotonlaktone, mit Ausnahme des schwer angreifbaren Diphenyl-Δ^1-crotonlaktons aus Desylessigsäure bei der Oxydation mit $KMnO_4$ gesättigte Dioxylaktone, die sich zu Trioxysäuren aufspalten und aus diesen wieder erhalten lassen. Die Δ^2-Crotonlaktone geben hingegen keine isolierbaren Dioxylaktone.

Die Δ^2-Crotonlaktone enthalten, falls sie am C-Atom 1 nicht substituiert sind, eine reaktionsfähige Methylengruppe zwischen einer Äthylen- u. einer Carbonyldoppelbindung; die Δ^2-Laktone lassen sich daher durch Anilin mit Aldehyden kondensieren. Die dabei entstehenden doppelt ungesättigten Laktone können zu ungesättigten Ketonsäuren aufgespalten werden. Die isomeren Δ^1-Crotonlaktone sind unter den gleichen Bedingungen nicht kondensierbar.

Die Δ^2-Crotonlaktone gehen nicht nur beim Kochen mit Acetanhydrid in die stabile Δ^1-Form über, sondern auch, und zwar allgemein, durch alkal. reagierende Amine wie NH_3, Methyl-, Diäthyl-, Trimethyl-, Triäthylamin, Tropin und besonders Piperidin (dagegen bewirken weder Anilin, noch Pyridin und deren Abkömmlinge diese Umlagerung); auch mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien und sogar durch Na-Acetat gelingt die Umwandlung. Nur die 3-Phenylcrotonlaktone zeigen gerade das umgekehrte Verhalten, da die Δ^1- in die Δ^2-Form übergeht. Diese eigentümliche Wirkung der Amine erinnert an die ketisierende Wirkung alkal. Reagenzien auf Enolformen von β-Ketonsäureestern; der Vorgang ist auch in beiden Fällen derselbe, der Unterschied besteht nur darin, daß in dem einen Falle die Doppelbindung zwischen C:C und C:O, im anderen zwischen C:C und C:C verschoben wird. Wie bei den β-Ketonsäureestern, so scheinen die umlagernd wirkenden Basen auch bei den Laktonen einen Gleichgewichtszustand hervorzurufen, in welchem, ausgenommen beim Phenylcrotonlakton, das Δ^1-Lakton bei weitem überwiegt; dafür spricht auch, daß sowohl Δ^1-Angelikalakton, als auch Δ^1-Diphenylcrotonlakton sich durch umlagernd wirkende Basen (nicht jedoch durch Anilin) sich mit Aldehyden zu den Kondensationsprodd. der Δ^2-Laktone vereinigen lassen.

Der Nachweis eines Gleichgewichtszustandes, der sich durch die Einw. umlagernder Reagenzien auf Δ^1- oder Δ^2-Crotonlaktone einstellt, erklärt auch die B. von γ-Ketonsäuren (statt der zu erwartenden α-β-ungesättigten γ-Oxysäuren) aus den Δ^1-Crotonlaktonen.

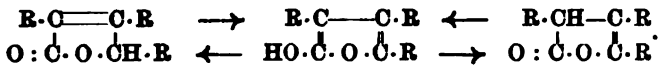
Fittig's Erfahrungen sprechen durchaus dafür, daß auch zwischen Δ^1- u. Δ^2-ungesättigten SS. in alkal. Lsg. ein Gleichgewicht besteht, bei dem freilich in der Regel die Δ^1-Säure überwiegt. Wenn bei der Aufspaltung eines Δ^1-Crotonlaktons sich teilweise auch direkt eine Δ^1-ungesättigte γ-Oxysäure bilden mag, so wird sich diese zunächst teilweise in die Δ^2-γ-Oxysäure umwandeln, die durch Ketisierung sofort dem Gleichgewicht entzogen wird, so daß schließlich sämtliche Δ^1-γ-Oxysäure in γ-Ketonsäure übergehen muß. Die Aufspaltung eines Δ^1-Crotonlaktons kann also auf zwei, wahrscheinlich neben einander herlaufenden, zur gleichen Ketonsäure führenden Wegen erfolgen:



Ob bei der sauren Aufspaltung ähnliche Vorgänge stattfinden, ist noch zu entscheiden.

Die Δ^1- u. Δ^2-Crotonlaktone haben die Eigenschaft gemeinsam, ammoniakalisch-alkalische Silberlsg. augenblicklich zu reduzieren, und zwar scheint diese Fähigkeit durch die Lage der Doppelbindung innerhalb des Ringes bedingt zu sein; bei den Δ^1-Crotonlaktonen scheint sie auch noch von dem Vorhandensein eines H-Atoms in γ-Stellung abzuhängen.

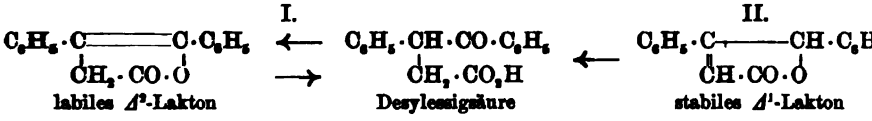
Die Crotonlaktone zeigen ferner beim Aufspalten mit alkoh. KOH eine intensiv gelbe bis rotbraune Färbung. Da die entstehenden Ketonsäuren und ihre Salze farblos sind, so nimmt Vf. an, daſs die Färbung durch alkalilösliche Zwischenprodd., vermutlich *Oxyfuranols*, hervorgerufen wird. Diese könnten leicht sowohl aus Δ^1- als auch aus Δ^2-Crotonlaktonen entstehen und wieder in letztere übergehen:



Sie wären als eine Art tautomerer Formen der Laktone anzusehen.

Die besprochenen und die in den folgenden Abhandlungen angeführten experimentellen Thatsachen stellen die Strukturisomerie der beiden Reihen von Crotonlaktonen genügend sicher gegenüber der Annahme Erlenmeyer's, der sie (Liebig's Ann. **316**. 85) für stereoisomer erklärt. (Liebig's Ann. **319**. 144—55. 4/12. [5/9.] 1901. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) Heller.

Johannes Thiele u. **Fritz Straus**, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. 16. Über die Laktone der Desylessigsäure.* Die aus Desylessigsäure zu erhaltenden beiden Laktone:



zeigen das charakteristische Verhalten der Crotonlaktone gegen Alkalien und reduzieren augenblicklich alkalische Silberlösung.

Das Diphenyl-Δ^1-crotonlakton ist verhältnismäſsig träge, es nimmt in saurer Lsg. keinen Wasserstoff auf, Bromaddition ist nicht nachweisbar, und von $KMnO_4$ wird es, besonders bei Ggw. von $MgSO_4$, nur schwierig angegriffen; im Bromdampf entsteht ein Substitutionsprod., dem nach seinem Verhalten die Konstitution eines *1-Brom-2,3-diphenyl-Δ^1-crotonlaktons* (III.) zukommt.

Im Diphenyl-Δ^2-crotonlakton läſst sich hingegen leicht die vorhandene Methylengruppe dadurch nachweisen, daſs es sich durch Anilin mit Benzaldehyd zum *Benzaldiphenylcrotonlakton* (IV.) kondensieren läſst, das durch Alkalien zur Desylzimmtsäure aufspaltbar ist. Das labile Δ^2-Lakton addiert leicht Brom, das sehr zersetzliche Dibromid spaltet leicht Brom ab unter Rückbildung des labilen Laktons, andererseits geht es durch Abspaltung von HBr in ein Bromlakton (V.) über, dessen Brom auſserordentlich beweglich und daher nur schwierig durch Wasserstoff zu ersetzen ist; durch k. W. entsteht aus ihm Desylenessigsäure, durch Methylalkohol eine Methoxylverb., durch Silberacetat ein Acetat. Die Reduktion mit Zn-Staub und HCl in äther. Lsg. oder Zn-Staub und Eg. liefert das labile Lakton zurück.

Wenn die Anlagerung von Br, die Abspaltung von HBr und der Ersatz von Br gegen H ganz glatt verliefe, so würde das eher darauf hindeuten, daſs dem labilen Lakton die Δ^1-Formel zukäme; das steht aber in direktem Widerspruche mit dem sonstigen Verhalten des labilen Laktons, und ebenso ergeben sich Widersprüche, wollte man dem stabilen Lakton die Δ^2-Formel beilegen. Wahrscheinlich aber bildet sich bei der Reduktion des gebromten Laktons (V.) mit Zn-Staub und HCl-gesättigtem Ä. zunächst ein HCl-Additionsprod., das, da benachbarte Halogenatome leicht durch Zn-Staub entfernt werden, sofort labiles Lakton liefern muſs. Bei der Reduktion mit Zn-Staub u. Eg. liegen die Verhältnisse ähnlich, da Halogenzink bei Ggw. von Eg. halogenwasserstoffanlagernd wirken kann. Setzt man bei der Reduktion Kaliumacetat hinzu und verhindert somit die B. von HBr, so entsteht allerdings das stabile Lakton, doch ist der Vers. nicht beweisend, da das labile Lakton durch K-Acetat in Eg. schon in der Kälte in das stabile umgelagert wird.

Ein weiterer Beweis gegen die Annahme, das labile Lakton könne Δ^1-ungesättigt sein, ist die Oxydation mit $KMnO_4$; es entsteht dabei kein Dioxylakton, sondern Desylenessigsäure (VI.), die aus einem Δ^1-ungesättigten Lakton sich niemals bilden kann.

Für diese S. hat JAPP den F. anfangs zu 168°, später, für umkrystallisierte, zu 142° angegeben. Vff. fanden, daſs selbst die aus Desylenmalonsäure nach JAPP's Angaben (J. Chem. Soc. London **67**. 138) dargestellte, umkrystallisierte Desylenessigsäure bei 139° schm. (α-Säure), daſs sie aber kurz darauf erstarrt, um bei 167° abermals zu schmelzen (β-Säure). So weit die von den Vff. angeführten Verss. einen Schluſs gestatten, liegt hier der Fall zweier Modifikationen vor, deren Umwandlungstemperatur unterhalb des F. der niedriger schmelzenden liegt.

III. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}CH\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ Br\cdot C\cdot CO\cdot O \end{array}$ IV. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{═══}C\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot O \end{array}$

2,3-Diphenyl-Δ^2-crotonlakton (I.). Bildung aus Desylessigsäure nach der früher (LIEBIG's Ann. **306**. 196) angegebenen Methode; verschmiert bei längerem Aufbewahren. Wird die h. alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen Piperidin versetzt, so krystallisiert sofort reines *2,3-Diphenyl-Δ^1-crotonlakton* (II.), F. 150°, aus. Daſs auch SS. das labile Lakton in das stabile umlagern, ergiebt sich daraus, daſs eine HCl-haltige äther. Lsg. des ersteren beim Abdunsten des Lösungsmittels stabiles Lakton liefert. Zu seiner Darst. ist jedoch die Umlagerung durch (besonders sekundäre) Amine bei weitem am geeignetsten.

1-Benzal-2,3-diphenyl-Δ^2-crotonlakton (IV.). Eine Lsg. von labilem Lakton (1 g) und Benzaldehyd (0,45 g) in A. (10 ccm) wird in der Wärme mit 2 Tropfen Anilin versetzt; nach 48 Stunden hat sich das Kondensationsprod. ausgeschieden. Feine, leuchtend grünstichig gelbe Nädelchen (aus A.), F. 141—142°.

V. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}CBr\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ CH\cdot CO\cdot O \end{array}$ VI. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \\ HC\cdot CO_2H \end{array}$

Das stabile Δ^1-Lakton läſst sich weder in der Kälte, noch beim Erwärmen mit Benzaldehyd kondensieren; löst man es aber in überschüssigem Benzaldehyd und erhitzt mit einem Tropfen Piperidin $^1/_2$ Stunde im Wasserbade, so erhält man dasselbe Kondensationsprod., wie aus dem labilen Lakton.

Desylzimmtsäure. B. Man löst das Benzaldiphenylcrotonlakton in sd. A. und setzt überschüssiges methylalkoholisches KOH hinzu; weiſses Pulver (aus Bzl.), F. 187—188°. *Methylester.* Aus dem Ag-Salz der Säure und Jodmethyl; weiſse, glänzende Nadeln (aus A.), F. 113,5°. Übergieſst man Desylzimmtsäure mit Acetanhydrid, so tritt auf Zusatz eines Tropfens H_2SO_4 Lsg. ein und W. fällt alsdann das *Essigsäureadditionsprod. des Benzaldiphenylcrotonlaktons*, farblose, irisierende Täfelchen

(aus Alkohol), F. 128—128,5°; methylalkoholisches Kali regeneriert aus ihm Desylzimtsäure.

1-Brom-2,3-diphenyl-Δ^1-crotonlakton (III.). B. durch Einw. von Bromdampf auf gepulvertes Δ^1-Lakton (im Lichte); farblose Nädelchen (aus A.), F. 118—119°. Durch $^1/_4$stündiges Kochen der alkoh. Lsg. des Bromlaktons mit verkupfertem Zn-Staub entsteht das stabile Lakton, F. 151,5°, während Zn-Staub u. Eg. in der Kälte das Brom nicht herausnehmen. Wird die h. alkoh. Lsg. des Bromlaktons mit wenig überschüssigem, methylalkoholischem KOH versetzt, so entsteht Desylenessigsäure, F. 139,5°.

2,3-Diphenyl-2,3-dibrombutyrolakton. B. aus labilem Δ^2-Lakton und Brom in CS_2 bei niederer Temperatur u. unter Ausschluſs von Feuchtigkeit; weiſse Krystallmasse, die sich bei 64° unter stürmischer HBr-Entw. zers. Wird bei —5° in HCl-gesättigtem Ä. durch Zn-Staub zu labilem Δ^2-Lakton reduziert. — *2,3-Diphenyl-3-brom-Δ^1-crotonlakton* (V.). B. durch HBr-Abspaltung aus dem Dibromid beim Erwärmen in einem auf 70° erhitzten Wasserbade; Prismen oder Spieſse (aus CS_2 + Lg.), F. 107—108°, bei etwa 130° stürmische Zers. Wird das Bromlakton in alkoholfreiem Ä. gel. und 6—7 Stunden mit W. geschüttelt, so wird es glatt in HBr und Desylenessigsäure zerlegt. Die Reduktion mittels verkupferten Zn-Staubs und Eg. bei —5° führt zu labilem Δ^2-Lakton, bei Ggw. von K-Acetat jedoch zum stabilen Δ^1-Lakton. — *2,3-Diphenyl-3-methoxy-Δ^1-crotonlakton.* B. aus dem Bromlakton u. Methylalkohol; farblose Krystalle (aus Holzgeist), F. 102,5°, die durch methylalkoholisches KOH zu Desylenessigsäure verseift werden. — *Acetat des 2,3-Diphenyl-3-oxy-Δ^1-crotonlaktons.* B. beim Schütteln einer Lsg. des Bromlaktons in absol. Ä. mit Silberacetat; glänzende Nadeln (aus Holzgeist), F. 116°.

Desylenessigsäure (VI.). B. aus dem (Δ^2-) Laktondibromid u. methylalkoholischem KOH bei niederer Temperatur; Krystalle (aus Bzl.), F. 139°. Läſst sich leicht zu Desylessigsäure reduzieren, wenn man sie in verd. Sodalsg. mit viel verkupfertem Zn-Staub kocht. *Methylester.* Aus dem Ag-Salz der Desylenessigsäure und Jodmethyl; glänzende Nadelbüschel (aus Holzgeist), F. 89°. (LIEBIG's Ann. **319**. 155 bis 180. 4/12. [5/9.] 1901. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

J. Thiele, R. Tischbein und **E. Lossow**, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 17. *Über die Angelikalaktone.* Die Darst. der Angelikalaktone nach den Angaben WOLFF's (LIEBIG's Ann. **229**. 283) ist recht mühsam, den Vff. gelang es aber, die BREDT'sche Methode (LIEBIG's Ann. **256**. 322) — Abspaltung von Essigsäure aus sogen. Acetylävulinsäure — so zu verbessern, daſs sie zur Gewinnung des Δ^2-(α-)Laktons brauchbar wird, welches sich leicht in das andere Lakton umlagern läſst.

Das so erhaltene α-Angelikalakton zeigt die von WOLFF angegebenen Eigenschaften; erwähnenswert ist von ihm, daſs es ammoniakalisch-alkalische Silberlsg. sofort sehr stark reduziert und von alkoh. KOH intensiv orange gefärbt wird. Als Δ^2-Verb. ist es leicht daran kenntlich, daſs es durch Anilin oder alkalisch reagierende Amine mit Benzaldehyd und Anisaldehyd zu doppelt ungesättigten Laktonen kondensierbar ist, die durch Aufspaltung ungesättigte Ketonsäuren liefern:

$$R\cdot CHO + \begin{matrix} CH_2\cdot CH : C\cdot CH_3 \\ | \quad\quad\quad | \\ CO\text{———}O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R\cdot CH : C\cdot CH : C\cdot CH_3 \\ | \quad\quad\quad | \\ CO\text{——}O \end{matrix} \longrightarrow$$

$$R\cdot CH : C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$$
$$|$$
$$CO_2H$$

Das sehr veränderliche Lakton mit Benzaldehyd ließ sich allerdings nicht in fester Form isolieren, sondern muſste sofort zur Ketonsäure, der *α-Benzalävulinsäure*, weiſse Nadeln (aus Toluol), F. 121°, aufgespalten werden. Diese S. ist trotz

des nahe liegenden F. von den beiden schon bekannten (δ- und β-)Benzallävulinsäuren völlig verschieden; durch Acetanhydrid und wenig H_2SO_4 wird sie in ein gelbes *Lakton*, F. 60—63°, offenbar *α-Benzal-Δ^3-angelikalakton* umgewandelt. Die Verschiedenheit der α-Benzallävulinsäure von den beiden anderen geht auch daraus hervor, daſs sie bei der Oxydation mit Jod und Alkali neben Jodoform *Benzaläpfelsäure*, $C_6H_5CH : C(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$, weiſse Krusten (aus wenig W.), F. 173° (Zers.; vorher Erweichen), liefert. Letztere erweist sich als ungesättigt und als Oxybernsteinsäurederivat dadurch, daſs sie mit der doppelten Menge Eg. u. wenig H_2SO_4 ein *Acetylanhydrid* (Formel I.), weiſse Nadeln (aus Lg. + wenig Bzl.), F. 116,5 bis 117°, liefert; beim Erwärmen mit W. geht dieses in *Acetylbenzaläpfelsäure* über, und durch Alkalien wird es glatt in *Benzaläpfelsäure* umgewandelt.

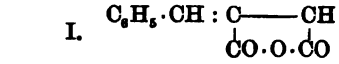
Das schön krystallisierende Kondensationsprod. des Δ^3-Angelikalaktons mit Anisaldehyd, das *α-Anisenyl-Δ^3-angelikalakton*, ist leicht rein zu erhalten; gelbe Nadeln (aus Holzgeist), F. 98,5—99°. Durch Aufspaltung giebt es *α-Anisenyllävulinsäure*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH : C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, weiſse, glänzende Krystalle (aus Holzgeist), F. 119—119,5° (Gelbfärbung; vorher Sintern), die leicht wieder rückwärts laktonisierbar ist. Analog der α-Benzallävulinsäure liefert die Anisenylverb. bei Einw. von Jod und Alkali die *Anisenyläpfelsäure*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH : C(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$, weiſse Nadeln (aus wenig Holzgeist und überschüssigem h. Toluol), die von 165° an sintern und sich bei 177° zersetzen.

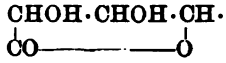
Unter der Einw. von Ätzkali kondensiert sich Δ^3-Angelikalakton mit Benzaldehyd zu einer *Dibenzallävulinsäure*, kleine, farblose Nadeln (aus A.), F. unscharf 175—178°, indem das zunächst entstehende Benzalangelikalakton zur α-Benzallävulinsäure verseift wird, die sich dann nochmals mit Benzaldehyd kondensiert.

Das β-Angelikalakton ist von WOLFF nicht nur direkt aus Lävulinsäure, sondern auch durch Anlagerung und Wiederabspaltung von HCl aus α-(Δ^3-)Lakton erhalten worden. Da das β-Angelikalakton aber nicht, wie WOLFF meinte, Δ^3-, sondern Δ^1-ungesättigt ist, so muſs man annehmen, daſs die HCl sich zunächst unter Rückbildung des Δ^3-Laktons abspaltet, und daſs dieses dann von ihr in Δ^1-Lakton umgelagert wird (vgl. die Umlagerung des Diphenyl-Δ^3-crotonlaktons durch HCl).

Das Δ^1-(β-)Angelikalakton entsteht auf verschiedenen Wegen aus dem Δ^3-Lakton, so beim Erwärmen mit wenig Diäthylanilinbromhydrat oder mit Triäthylamin im Wasserbade; letztere ist zugleich die beste Methode zu seiner Darst. (durch Anilin läſst sich Δ^3-Angelikalakton nicht in die Δ^1-Verb. umlagern, durch NH_4-Acetat bei vierstündigem Erhitzen nur in geringem Maſse). In diesem Falle lieſs sich nachweisen, daſs die Reaktion umkehrbar ist; sie geht nicht zu Ende, und reines Δ^1-(β-)Lakton liefert mit Triäthylamin bei Wasserbadwärme eine durch Fraktionieren im Vakuum gewinnbare Menge des Δ^3-Laktons. Wegen dieser Umkehrbarkeit läſst sich Δ^1-Angelikalakton durch alkalisch reagierende Amine mit Aldehyden zu den Kondensationsprodd. des Δ^3-Laktons vereinigen, während die nicht umlagernd wirkenden, neutralen Amine diese Kondensation nicht bewirken.

Durch Oxydation mit $KMnO_4$ (5%ige, $MgSO_4$ enthaltende Lsg.) in der Kälte entsteht aus dem Δ^1-Angelikalakton das *Dioxyvalerolakton* (Formel II.), farblose

I. 

II. 

Nadeln (aus Essigester), F. 100°, welches sehr beständig ist und mit Baryt das Bariumsalz einer Trioxyvaleriansäure liefert. Dieses Dioxylakton, dessen B. für die Konstitution des β-Angelikalaktons als Δ^1-Verb. beweisend ist, wird von Acetylchlorid bei gelinder Wärme in ein gut krystallisierendes *Diacetat*, farblose Nädelchen (aus A.), F. 94—95°, übergeführt.

Bei der Oxydation des Δ^3-Angelikalaktons lieſs sich ein entsprechendes Dioxy-

lakton nicht fassen. (LIEBIG's Ann. **319**. 180—95. 4/12. [5/9.] 1901. München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Johannes Thiele und N. Sulzberger, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 18. *Über das Δ^1-ungesättigte Lakton der Benzoylpropionsäure.* Benzoylpropionsäure liefert durch Wasserabspaltung ein Lakton (KUGEL, LIEBIG's Ann. **299**. 54; C. **98**. I. 454), dessen Bildungsweise es zweifelhaft läfst, ob ihm die Formel eines Δ^1- oder Δ^2-Crotonlaktons zukommt. Um diese Frage auf dem Wege der Synthese zu entscheiden, führten Vff. das Dibromid des Zimmtaldehydcyanhydrins in das schon dargestellte *Phenylbromoxybutyrolakton* (I.), F. 137°, über. Das durch Acetanhydrid und wenig H_2SO_4 daraus entstehende *Acetylderivat*, nadelige, monokline (GOSSNER) Krystalle (aus A.), F. 64,5°, verliert beim Behandeln mit verkupfertem Zn-Staub in der Kälte Acetoxyl und Brom unter B. einer Doppelbindung und liefert das *Phenyl-Δ^1-crotonlakton* (II.). Neben diesem ungesättigten Lakton entsteht

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} OH\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; CO\text{———}O \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH : CH\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CO\text{———}O \end{array}$$

dabei aber noch das Acetat einer ungesättigten S., der bereits bekannten *Phenyloxycrotonsäure;* die Abspaltung von Brom und verestertem Hydroxyl verläuft also gleichzeitig nach beiden möglichen Richtungen, wobei in einem Falle der Laktonring geöffnet wird.

Das durch Reduktion erhaltene ungesättigte Lakton ist ein bei gewöhnlicher Temperatur neutral reagierendes Öl, das im Kältegemisch erstarrt, bei gewöhnlicher Temperatur aber sich wieder verflüssigt; seine Konstitution ist zwar durch seine B. gegeben, nichts destoweniger bewiesen Vff. diese noch einmal dadurch, dafs sie das Lakton mit $KMnO_4$ oxydierten, wobei das bekannte *Phenyldioxybutyrolakton* (III.), F. 115,5—116°, entsteht, das weiterhin durch Umwandlung in das Phenylhydrazid der Phenyltrioxybuttersäure identifiziert wurde. Kocht man das Phenyl-Δ^1-crotonlakton kurze Zeit mit konz. HCl, oder tropft man seine verd. alkoh. Lsg. in kochende Sodalsg., so findet Aufspaltung zu Benzoylpropionsäure statt, die durch Acetanhydrid und H_2SO_4 in das bei 90—91° schmelzende Lakton übergeführt wird.

Dem aus der Benzoylpropionsäure entstehenden Lakton kommt also die ihm bisher zugeschriebene Formel IV. eines Phenyl-Δ^2-crotonlaktons zu; damit stimmt

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} CHOH\cdot CHOH\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CO\text{————}O \end{array} \qquad\qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{l} CH_2\cdot CH : C\cdot C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CO\text{———}O \end{array}$$

auch überein, dafs es bei der Oxydation zwei Methylenwasserstoffatome verliert und in das von KUGEL (LIEBIG's Ann. **299**. 56; C. **98**. I. 455) beschriebene, gefärbte Oxydationsprod. übergeht, dem also die Formel V. zukommt.

$$\text{V.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C : CH\cdot C{=}C\cdot CH : C\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \qquad\;\; | \qquad\quad | \\ \quad\;\; O\text{———}CO \quad OC\text{———}O \end{array} \qquad\qquad \text{VI.}\quad \begin{array}{l} OH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; CO\text{———}O \end{array}$$

Während in anderen Fällen die Δ^2-Crotonlaktone unbeständig sind und leicht in die Δ^1-Formen übergehen, ist hier umgekehrt die Δ^2-Form die beständige, da sie aus dem Δ^1-Lakton durch umlagernde Agenzien (Piperidin u. s. w., Acetanhydrid, Dest. im Vakuum) und schon bei mehrmonatiger Aufbewahrung entsteht.

Die Auffindung des Phenyl-Δ^1-crotonlaktons und seiner Beziehungen zu dem Isomeren und zur Benzoylpropionsäure gestatten eine Erklärung des Überganges der Phenyloxycrotonsäure in Benzoylpropionsäure. Die Phenyl-α-oxycrotonsäure geht, als β-γ-ungesättigte S., in saurer Lsg. zunächst in ein α-Oxylakton VI. über, das ähnlich wie das Diphenylhydroxybutyrolakton leicht W. abspaltet und so Phenyl-

Δ^1-crotonlakton liefert; dieses labile Lakton lagert sich in das stabile Δ^2-ungesättigte um, u. letzteres geht dann in Benzoylpropionsäure über.

Im Anschlusse an diese Verss. werden noch einige Verbb. beschrieben, die ebenfalls zum Phenyl-Δ^1-crotonlakton hätten führen sollen, deren Unters. aber aufgegeben wurde. Durch Einw. von PCl_5 auf das Dibromid des Zimmtaldehydcyanhydrins wurde ein *γ-Phenyl-β-γ-dibrom-α-chlorbutyronitril*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHCl \cdot CN$, farblose Nädelchen (aus A.), F. (langsam erhitzt) 110°, resp. (schnell erhitzt) gegen 120°, welches durch Verseifung, Laktonisierung und Reduktion ebenfalls das Δ^1-Lakton liefern könnte, erhalten. Mit Acetanhydrid u. wenig kons. H_2SO_4 entsteht aus ihm das entsprechende Acetat, farblose Täfelchen (aus A.), F. 166—167°, das durch H_2SO_4 in Eg. unter Abspaltung der Acetylgruppe zum Phenylbromoxybutyrolakton verseift wird.

Wird das Phenyldibromchlorbutyronitril in alkoh. Lsg. mit Zn-Staub und Eg. reduziert, so erhält man ein völlig einheitliches *Phenylcrotonsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CN$ oder $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CN$, flimmernde Krystallblättchen (aus Lg.), F. 59—60°. (Liebig's Ann. **319**. 196—211. 4/12. [5/9.] 1901. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) Helle.

Johannes Thiele u. **Fritz Straus**, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. 19. Über die ungesättigten Laktone der Dihydrocornicularsäure.* Die bei der Reduktion der Phenylcinnamenylakrylsäure entstehende *β-γ*-ungesättigte *2,5-Diphenyl-3-pentensäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5)CO_2H$ (Liebig's Ann. **306**. 229; C. **99**. II. 53), giebt beim Bromieren in Eg. das zugehörige Dibromid, die *2,5-Diphenyl-3,4-dibrompentansäure*, weiſse Nadeln (aus CS_2), F. 172° (Zers.), und dieses liefert (ohne daſs dabei als Zwischenprod. ein gesättigtes *β*-Bromlakton auftritt) durch Abspaltung von HBr mittels Sodalsg. oder Na-Acetat ein *γ*-Lakton, Nadeln (aus Methylalkohol), F. 91°. Es war zu erwarten, daſs dieses ein Δ^1-ungesättigtes Lakton, nämlich das *Phenylbenzyl-Δ^1-crotonlakton* (I.) sei; diese Konstitutionsformel war leicht dadurch zu

I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH : C \cdot C_6H_5$ (O———CO) II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot C(OH)C_6H_5$ (O———CO)

beweisen, daſs das Lakton bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in ($2^1/_2$%iger) neutraler Lsg. in ein Dioxylakton, das *1-Phenyl-3-benzyl-1,2-dioxybutyrolakton* (II.), feine, weiſse Nadeln (aus Chlf.), F. 138°, überging. Die B. eines *Diacetats*, Prismen (aus Methylalkohol), F. 137°, und die durch Barytw. bewirkte Aufspaltung zur *Diphenyltrioxyvaleriansäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C(OH)(C_6H_5)CO_2H$ — Bariumsalz, glänzende Blättchen (aus W. + A.); liefert beim Kochen mit starker HCl das Dioxylakton zurück — zeigen, daſs thatsächlich dieses Lakton vorliegt.

Durch alkal. Aufspaltung (mittels Ätzalkali oder Sodalsg.) geht das als Δ^1-ungesättigt nachgewiesene Phenylbenzylcrotonlakton in eine gesättigte *γ*-Ketonsäure, die Hydrocornicularsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)CO_2H$, über, und zwar ist diese Aufspaltung der beste Weg, um die S. darzustellen.

Durch Eg.-HBr in der Kälte erleidet das Lakton keine Veränderung; auch die Aufspaltung durch Alkalien erfolgt ziemlich schwierig, u. dabei entstehen allerhand Zwischenprodd., so z. B. stets ein *dimolekulares Phenylbenzylcrotonlakton*, glasglänsende Prismen (aus A.), F. 193°, das gegen $KMnO_4$ beständig ist; beim Aufspalten mit methylalkoh. KOH liefert es wesentlich Dihydrocornicularsäure; seine Konstitution muſs aber einstweilen noch dahingestellt bleiben.

Als *Dihydrocornicularlakton* hat Spiegel (Liebig's Ann. **219**. 1 ff.) eine Verb. beschrieben, der er die Formel III. beilegt. Vff. haben jedoch Dihydrocornicularsäure unter den verschiedensten Bedingungen erhitzt u. stets ihr vom Dihydrocornicularlakton Spiegel's verschiedenes Phenylbenzylcrotonlakton erhalten.

Als primäre Laktonisierungsprodd. der Dihydrocornicularsäure können zwei verschiedene Verbb. entstehen, das Dihydrocornicularlakton SPIEGEL's III. u. das noch unbekannte Phenylbenzyl-Δ^2-crotonlakton IV.

III. $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$ (O——CO)

IV. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ (O——CO)

Das SPIEGEL'sche Lakton geht beim Erhitzen nicht in das Δ^1-Crotonlakton der Vff. über; es kann also bei der B. desselben aus Dihydrocornicularsäure nicht als Zwischenprod. auftreten. Dafür, daſs ihm die von seinem Entdecker gegebene Formel zukommt, spricht sowohl seine Beständigkeit, als auch der Umstand, daſs es die allgemeinen Rkk. der im Laktonring ungesättigten Körper nicht zeigt. Wegen der auſserhalb des Ringes gelegenen Doppelbindungen sollte es in zwei stereoisomeren Formen auftreten; vielleicht liegt sein Stereoisomeres in einem *Lakton* $C_{17}H_{14}O$, stark lichtbrechende Blättchen (aus A.), F. 128,5°, vor, das beim Erhitzen des Acetats des Dihydrocornicularlaktons in sehr geringer Menge auftritt. Löst man das SPIEGEL'sche Lakton in wenig h. Eg. und setzt reichlich Eg.-HBr zu, so ist nach 48-stündigem Stehen in der Kälte nur noch Phenylbenzyl-Δ^1-crotonlakton vorhanden.

Schlieſslich lag noch die Möglichkeit vor, das 1-Phenyl-3-benzyl-Δ^2-crotonlakton durch Reduktion des Cornicularlaktons zu erhalten; diese ergab aber hauptsächlich nicht krystallisierende Öle neben hochschmelzenden Verbb. u. geringen Mengen des Laktons F. 128,5° und des Δ^1-Crotonlaktons. (LIEBIG's Ann. **319**. 211—25. 4/12. [5/9.] 1901. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 20. *Zur Kenntnis des Piperylens und Tropilidens.* Die leichte Kondensierbarkeit des Cyklopentadiëns (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 666; C. **1900**. I. 807) lieſs erwarten, daſs das bisher als Divinylmethan angesehene Piperylen, sowie das Tropiliden in gleicher Weise kondensierbar wären.

Mehrfach wiederholte Verss. ergaben indessen, daſs *Piperylen* sich weder mit Benzaldehyd, noch mit Oxalester unter den gleichen Bedingungen wie Cyklopentadiën kondensieren läſst. Da Piperylen überdies bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Ameisen- und Essigsäure, nicht aber Malonsäure liefert, so kommt ihm nicht die Konstitution $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, sondern die eines *α-Methylbutadiëns*, $CH_2 : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$, zu.

Die Bildungsweise des Piperylens aus Dimethylpiperidin kann zunächst nur ein Divinylmethan ergeben:

$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(OH)(CH_3)_2 =$$
$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 + H_2O + N(CH_3)_3,$$

wahrscheinlich aber wirkt das abgespaltene Trimethylamin ebenso schiebend auf eine doppelte Bindung ein, wie bei den ungesättigten Laktonen.

Piperylentetrabromid (1,2,3,4-Tetrabrompentan), F. 114°, krystallisiert sowohl in Prismen, als auch in Blättchen; der von ARMSTRONG u. MILLER (J. Chem. Soc. London **49**. 74) aus kondensiertem Ölgase isolierte KW-stoff C_5H_8, Kp. 45°, ist also nicht verschieden vom Piperylen, sondern mit diesem identisch.

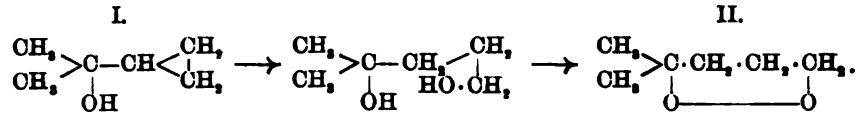
Tropiliden läſst sich ebensowenig wie Piperylen mit Benzophenon oder Oxalester kondensieren; das ist um so überraschender, als dem Tropiliden zweifellos die Formel eines Cycloheptatriëns, $\begin{matrix} CH \cdot CH : CH \\ \| \\ CH \cdot CH : CH \end{matrix} > CH_2$, zukommt. Es erscheint aber möglich, daſs in einem solchen Körper die beiden dem Methylen benachbarten C-Atome sich so nahe kommen, daſs zwischen ihnen ein teilweiser Ausgleich der Partialvalenzen stattfindet. Dadurch würden die Methylenwasserstoffatome, verglichen mit denen

im Cyklopentadiën, an Reaktionsfähigkeit wesentlich einbüßen. (LIEBIG's Ann. **319**. 226—30. 4/12. [5/9.] 1901. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

A. Mac Kenzie, *Optisch aktive β-Hydroxybuttersäuren. Vorläufige Mitteilung.* Vf. hat die inaktive β-Hydroxybuttersäure durch systematische Krystallisation ihres Chininsalzes in wss. Lsg. in ihre optisch aktiven Komponenten zerlegt und das l-Säure-l-chininsalz isoliert. Das Salz krystallisiert mit $4^1/_2 H_2O$, ist all. in A., zl. in Chlf., wl. in Bzl., Aceton u. CCl_4. Die alkoh. Lsg. des lufttrockenen Salzes zeigt $[\alpha]_D^{15} = -129{,}9°$ (c = 2,814). Das wasserfreie Salz schm. bei 124,5—125,5°. Die aus dem Chininsalz erhaltene l-Säure zeigt $[\alpha]_D^{16} = -24{,}9°$ (c = 8,3304), ihr Na-Salz $[\alpha]_D^{15} = -14{,}5$ (c = 8,518), Werte, welche mit den von MAGNUS-LEWY für die aus diabetischem Urin erhaltene l-Säure angegebenen (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **45**. 389) übereinstimmen. Vf. ist beschäftigt, die d-Säure mit Hilfe ihres Strychninsalzes zu isolieren. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 213—14. 28/11. [21/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

N. Zelinsky und **D. Alexandrow**, *Über Methyl-1-cyklohexylmalonsäure-3 und Methyl-1-cyklohexylessigsäure-3.* Durch Erwärmen von 160 g Malonsäurediäthylester mit 89 g Methyl-1-brom-3-cyklohexan in Ggw. einer Lsg. von 11,5 g Na in Alkohol erhält man, neben kleinen Mengen *Bismethyl-1-cyklohexyl-3-malonsäurediäthylester*, $(CH_3 \cdot C_6H_{10})_2C(COOC_2H_5)_2$ (Kp_{3-10}. 200—205°), den *Methyl-1-cyklohexylmalonsäurediäthylester-3*, $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(COOC_2H_5)_2$. Kp_{10-12}. 150—154°; $[\alpha]_D = -3{,}94°$. — Durch 2-stündiges Erwärmen mit konz. alkoh. Kali liefert dieser Ester zwei stereoisomere *Methyl-1-cyklohexylmalonsäuren-3*, $C_{10}H_{16}O_4$; Krystalle aus W. oder Chlf., F. 143—144°, ll. in h. W., sd. Chlf., A., Ä., bezw. noch leichter l. Krystallsterne aus Ä., F. 121—122° unter Zers. — Bei 160° ging die höherschm. S. unter Abspaltung von CO_2 in die *Methyl-1-cyklohexylessigsäure-3 (Hexahydro-m-toluylsäure)*, $CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot COOH$, über; nach Fettsäuren riechende Fl.; Kp_{10-20}. 144°; D_4^{21}. 0,9827; $n_D^{20} = 1{,}4582$; $\alpha_D = -7{,}26°$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3885—87. 7/12. [14/11.] 1901. Lab. f. organ. u. analyt. Chemie d. Univ. Moskau.) STELZNER.

N. Zelinsky, *Über Isomerisation des Dimethylcyklopropylcarbinols.* Durch Erwärmen mit Oxalsäure (ZELINSKY, ZELIKOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3249; C. **1901**. II. 1157) spaltet das *Dimethylcyklopropylcarbinol* (I.; Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2884; C. **1901**. II. 987) kein W. ab, sondern lagert sich in das *Anhydrid des Methyl-2-pentandiols-2,5* (II.) um:



Erfrischend riechende, leicht bewegliche Fl.; Kp_{746}. 92—93°; D^{21}_4. 0,8350; $n_D^{21} = 1{,}4063$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3587—89. 7/12. [16/11.] 1901. Lab. für analyt. u. organ. Chemie d. Univ. Moskau.) STELZNER.

W. A. Bone und **C. H. G. Sprankling**, *Die Synthese von alkylsubstituierten Tricarballylsäuren.* Vff. haben die Darst. von Cyanotricarballylsäureäthylestern aus Bernsteinsäuren auf folgenden zwei Wegen bewerkstelligt: 1. Durch Einw. der Na-Verbb. der Cyanobernsteinsäureäthylester auf die Ester der α-Bromfettsäuren nach der allgemeinen Gleichung:

$$CR_1Br(COOC_2H_5) + NaC(CN)(COOC_2H_5) \cdot CR_2(COOC_2H_5) = CR_1(COOC_2H_5) \cdot C(CN)(COOC_2H_5) \cdot CR_2(COOC_2H_5) + NaBr,$$

worin R = Wasserstoff oder einer Alkylgruppe, u. 2. durch Einw. von Monobrombernsteinsäureäthylestern auf Natriumcyanessigsäureäthylester nach der Gleichung:

$$CR_2(COOC_2H_5)\cdot CRBr(COOC_2H_5) + NaCH(CN)(COOC_2H_5) = NaBr + CR_2(COOC_2H_5)\cdot CR(COOC_2H_5)\cdot CH(CN)(COOC_2H_5).$$

Während die erste Methode allgemein anwendbar ist u. gute Ausbeuten liefert, ist die Anwendung der zweiten besonders infolge der Neigung der Brombernsteinsäureäthylester, HBr zu verlieren u. ungesättigte Ester zu bilden, eine beschränkte und liefert auch, wenn sie möglich ist, schlechtere Ausbeuten.

Es wurden die Eigenschaften der Tricarballylsäure, einer Anzahl ihrer Alkylsubstitutionsprodd., ihre Anhydrosäuren und Monomethylester studiert. Die Resultate sind zum Teil in folgender Tabelle zusammengestellt:

	F.	Dissociationskonstante	F. der Anhydrosäure
Tricarballylsäure	157—159°	0,0220	130—131°
α-Methyltricarballylsäure (1)	179°	0,0322	flüssig
α-Methyltricarballylsäure (2)	134—135°	0,0480	flüssig
α-α_1-Dimethyltricarballylsäure (1)	206—207°	0,0450	110—112°
α-α_1-Dimethyltricarballylsäure (2)	174°	0,0545	130°
α-α_1-Dimethyltricarballylsäure (3)	143°	0,0572	116—117°
α-α-Dimethyltricarballylsäure	143°	0,0318	135—136°
α-α_1-Diisopropyltricarballylsäure (1)	173°	0,1930	flüssig
α-α_1-Diisopropyltricarballylsäure (2)	156°	0,1625	flüssig

Monomethylester der Tricarballyl- und α-α-Dimethyltricarballylsäure wurden nach drei Methoden dargestellt: 1. Durch direkte Veresterung der SS. — 2. Durch partielle Hydrolyse der Trimethylester und — 3. durch Lösen der Anhydrosäuren in Methylalkohol. Die erhaltenen Prodd. sind flüssig, aber das Studium ihrer Dissociationskonstanten zeigt, daß jede der drei Methoden nur einen Monomethylester u. nicht eine Mischung isomerer Verbb. liefert. Die Dissociationskonstanten der Ester sind folgende:

Monomethylester der:	Erhalten nach Methode I.	II.	III.
Tricarballylsäure	0,0075	0,00925	0,00945
α-α-Dimethyltricarballylsäure	0,0180	0,00865	0,0186

Die durch direkte Esterifizierung der SS. erhaltenen Ester haben jedenfalls die Konstitution $CH_2(COOH)\cdot CH(COOH)\cdot CH_2(COOCH_3)$, bezw. $(CH_3)_2\cdot C(COOH)\cdot CH(COOH)\cdot CH_2(COOCH_3)$, da eine an ein primäres C-Atom gebundene Carboxylgruppe in der Regel leichter esterifiziert wird, als eine an ein sekundäres oder tertiäres gebundene. Es folgt daraus, daß den nach der zweiten und dritten Methode erhaltenen Estern der Tricarballylsäure die Formel $CH_2(COOH)\cdot CH(COOCH_3)\cdot CH_2(COOH)$ und daher der Anhydrosäure die Konstitution $\begin{matrix}CH_2\cdot COOH\\ |\\ CH\cdot CO\\ |\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}>O$ zukommt. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 215—16. 28/11. [21/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

Peter Klason und **John Köhler**, *Über die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat.* Aus ihren Studien über

die Einw. von Salzen der Molybdän- u. Wolframsäure auf Weinsäure und Bitartrate haben ROSENHEIM und ITZIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 707; C. **1900**. I. 802) die Regel abgeleitet, daſs das Maximum des Drehungsvermögens dieser Lagg. erreicht wird, wenn auf ein zweiwertiges Weinsäureion zwei einwertige Alkaliionen vorhanden sind. ITZIG fand dann später (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1374; C. **1901**. II. 192), daſs sich bei der Einw. von gewöhnlichem *molybdänsaurem Ammonium* (sogenanntem *Ammoniumparamolybdat*) das Drehungsmaximum einstellt, wenn die Lag. $^1/_6$ Mol. Ammoniumparamolybdat auf 1 Mol. Na-Bitartrat enthält. — Die Vff. haben die ITZIG'schen Resultate nachgeprüft, weil dieser für das Ammoniumparamolybdat die DELAFONTAINE'sche Formel $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ benutzte, während KLASON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 153; C. **1901**. I. 560) für das Salz die Formel $(NH_4)_2H_2Mo_8O_{12} + (NH_4)_2H_4Mo_8O_{12}$ aufgestellt hat. — Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln war aus den Verss. ITZIG's nicht zu treffen, einerseits weil dieser vielleicht das nicht immer völlig reine Ammoniumparamolybdat des Handels benutzt hat, und andererseits, weil er in der Nähe des Maximums die Mengen des zugefügten Salzes zu rasch vergröſsert. — Die Vff. ermittelten, daſs die Werte von ITZIG durchgängig etwas zu klein sind, und daſs die ROSENHEIM-ITZIG'sche Regel für verdünntere Lagg. nicht gilt. Das Maximum der Drehung wird ferner nicht nur durch die Alkaliionen, sondern auch durch die Molybdänsäure, sowie die Konzentration und Temperatur der Lag. beeinfluſst (vgl. die Tabellen des Originals). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3946—49. 7/12. [November] 1901. Techn. Hochschule Stockholm.)

STELZNER.

B. Tollens u. **P. Yoder**, *Über die Dehydroschleimsäure; eine neue Darstellungsmethode, sowie verschiedene Salze und Ester derselben.* Über ein Verf., Dehydroschleimsäure durch Erhitzen von Schleimsäure oder Zuckersäure mit Hilfe sehr kons. *Bromwasserstoffsäure* an Stelle der von TOLLENS und YODER benutzten konz. Schwefelsäure darzustellen, vgl. H. B. HILL mit PHELPS und HALE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1221; C. **99**. I. 1208 und Amer. Chem. J. **25**. 445; C. **1901**. II. 272. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 935—40. — C. **1901**. II. 1202.) STELZNER.

G. Champenois, *Untersuchung der Reservekohlehydrate des Samens von Aucuba Japonica L.* Der Samen der Aucuba Japonica (Familie der Korneen [Hartriegelpflanzen]) enthält teils in W. und A. l., teils in diesen Solvenzien unl. Kohlehydrate. Die l. Kohlehydrate bestehen aus *Rohrzucker*, dessen Gegenwart im alkoh. Extrakt der Aucubasamen Vf. nicht nur durch die polaristrobometrische Verfolgung der Invertierung des Extraktrückstandes mit Hefeinvertin, sondern auch durch Darst. der reinen krystallisierten Substanz feststellen konnte, und aus einem Glucosid, welches durch Emulsin gespalten wird. Die unl. Kohlehydrate liefern bei der Zers. mit 4%iger H_2SO_4 *Mannose* (16,43% des Samengewichtes, Verf. von BOURQUELOT und HÉRISSEY), *Galaktose* (3,6%, Verf. von TOLLENS) u. eine *Pentose* (Arabinose?, 2,69%, Verf. von GÜNTHER, CHALMOT und TOLLENS). Die Aucubasamen enthalten somit Rohrzucker, ein Glucosid, ein Mannan, ein Galaktan u. ein Pentan. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 885—87. [25/11.* 1901.].) BURIAN.

Victor Henri, *Untersuchungen über das Wirkungsgesetz der Sukrase.* O'SULLIVAN u. THOMPSON haben bekanntlich angegeben, daſs die Wirkung der Sukrase (des *Invertins*) auf den Rohrzucker nach demselben Gesetz erfolge, wie die Wirkung der SS. DUCLAUX hat bereits gezeigt, daſs dies insofern unrichtig ist, als beim Invertin — im Gegensatz zu den SS. — der Inversionskoeffizient mit der Anfangskonzentration des Rohrzuckers variabel ist. Vf. weist nun nach, daſs bei der Invertinwirkung der Inversionskoeffizient überdies im Laufe der Rk. von Anfang bis zu Ende kontinuierlich zunimmt. Diese Zunahme beruht nicht auf einer Veränderung des Fermentes;

die Aktivität desselben bleibt durchaus unverändert. — Die Invertinwirkung folgt also einem anderen Gesetz als die Säurewirkung; bezüglich der mathematischen Formulierung des Gesetzes sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 891—94. [25/11.* 1901.].) BURIAN.

H. P. Stevens, *Über das Hydrochlorid des Thiocarbamids.* Das Hydrochlorid des Thiocarbamids, $CSN_2H_4 \cdot HCl$, kann direkt durch Auflösen von Thiocarbamid in überschüssiger warmer konz. HCl erhalten werden. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in grofsen Krystallen von stark saurer Rk. aus, welche unter 100° mit Zers. schm. und ll. sind in W. und A. Mit letzterem Lösungsmittel erwärmt, reagiert die Verb. wahrscheinlich zunächst unter B. von Äthylchlorid, welches durch direkte Vereinigung mit Thiocarbamid dann das Chlorhydrat des Äthylpseudothiocarbamids liefert. — Die Methode von GLUTZ zur Darst. des Thiocarbamidchlorhydrats giebt infolge des Verlusts von HCl bei der Konzentration und der Rk. des Salzes mit A. während der Umkrystallisation ein sehr unreines Prod. (Proceedings Chem. Soc. 17. 210. 28/11. [21/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

A. Goldberg, *Zur Kenntnis des Schwefelcyans, des sogenannten Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffs.* (Schlufs von J. pr. Chem. [2] **64**. 166; C. **1901**. II. 984.) Chemische Untersuchung fabrikmäfsig hergestellter Kanarinprodukte. *Kanarin*präparate, von Dr. FLEMMING nach DRP. 101 804 dargestellt, lieferten bei der Analyse Zahlen, die nach Abzug der Asche auf die Formel $C_9H_6ON_2S_7$ hinweisen. Nach Reinigung durch das Natriumsalz stimmen die Zahlen sehr gut. Kanarin wird durch längeres Kochen mit Kalilauge allmählich zers., indem eine schwefelärmere Verb. entsteht. Beim Erhitzen mit Natronlauge oder Kalilauge im Rohr auf 150—180° wird der Farbstoff vollkommen zerstört und u. a. viel Ammoniak gebildet; ebenso durch Alkalihydrosulfide. Kanarin wird von sd. Alkalicarbonaten und Ammoniak etwas gelöst. Wss. Ammoniak, Schwefelammonium und Anilin bei 150—180° bewirken vollständige Zers. W. wirkt beim Erhitzen auf 100° im Rohr nicht zers. ein, bei 180° entsteht neben H_2S und CO_2 Cyanursäure. Konz. Schwefelsäure bei 150—180° liefert ebenfalls Cyanursäure, H_2S, Schwefel, Ammoniak und Kohlensäure. Trockenes Kanarin verändert sich bei 150—160° fast garnicht, bei der Dest. in mäfsiger Rotglut hinterbleibt rohes Mellon; es verflüchtigen sich H_2S und CS_2 nach der Gleichung:

$$3C_9H_6ON_2S_7 = 3H_2O + 6H_2S + 6CS_2 + 3S + 2C_9N_{12}.$$

Salpetrige S. ist fast ohne Einw. auf den Farbstoff. Die Lsg. des Kanarins in konz. Schwefelsäure erfolgt ohne Temperaturerhöhung; durch W. wird ein hell orangefarbenes Prod. gefällt (ein isomeres Kanarin?), das durch Lösen in verd. Alkalien wieder in den ursprünglichen Farbstoff übergeht. Auch rauchende Schwefelsäure bewirkt weder Sulfonierung, noch erhebliche Zers. Salpeterschwefelsäure ist (im Gegensatz zu rauchender Salpetersäure allein) ohne Einw.; ebenso Eisessig und sd. Essigsäureanhydrid.

Technisches Kanarinkalium oder -natrium enthält immer mehr Metall, als den Formeln $K_2 \cdot C_9H_4ON_2S_7$ oder $Na_2 \cdot C_9H_4ON_2S_7$ entspricht. Beim Vers., das überschüssige Alkali herauszuwaschen, tritt stets weitgehende Hydrolyse ein. Durch doppelte Umsetzung von Kanarinkalium mit ammoniakal. Magnesiamixtur, Zinn-, Kupfer- oder Silberlsg. entstehen je nach Konzentration der Lagg. und Menge des Ammoniaks verschiedenartige basische oder komplexe Salze. Kanarin und seine Ausfärbungen sind gegen salzsaure Zinnchlorürlsg. u. gegen Zinkstaub und Natronlauge bemerkenswert beständig. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kanarins weisen auf ein hohes Molekulargewicht hin, so dafs die Formel $C_9H_6 \cdot ON_2S_7$ vielleicht zu vervielfältigen ist.

„Gelber Körper" (Nebenprodukt des Farbstoffs nach DRP. 101804). Die *Verbindung* $C_5H_4ON_4S_2$ wird regelmäfsig bei der Natronbehandlung des Prod. der Rk. zwischen Rhodansalzen und Chlor erhalten; etwa $^1/_3$ des Gesamtrhodans geht in diese Substanz über. Darst. Die von Kanarinnatrium abfiltrierten Laugen werden durch Ansäuern gefällt und der sehr voluminöse Nd. durch Dekantieren gereinigt. Das zu einer bröckligen, mattgelben M. zusammentrocknende Prod. wird durch Extrahieren mit CS_2 von freiem Schwefel befreit und durch Auskochen mit A. gereinigt. Hellgelbe, unkrystallinische M. In A. fast unl. In kohlensaurem Ammonium l. Hat keine Farbstoffeigenschaften. Wird durch kons. Salzsäure bei 150° zu Cyanursäure, Ammoniak u. H_2S gespalten. Bei trockener Dest. hinterbleibt rohes Mellon. Durch Schwefelammon entsteht bei 100° im Rohr *Thioammelin*, $(CN)_3(NH_2)_2 \cdot SH$, durch Kaliumhydrosulfid erhält man *Dithiomelanurensäure*, $(CN)_3 \cdot (NH_2)(SH)_2$, nach den Gleichungen:

$$C_5H_4ON_4S_2 + NH_3 = S + H_2O + C_3H_5N_3S;$$
$$C_5H_4ON_4S_2 + H_2S = S + H_2O + C_3H_4N_4S_2.$$

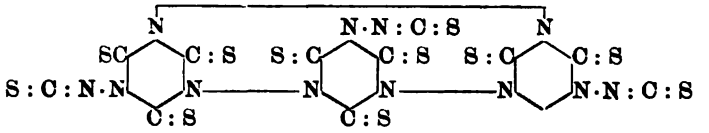
Die gelbe Verb. reagiert mit rauchender Salpetersäure äufserst heftig. Nach ihrem physikalischen Verhalten ist sie wahrscheinlich ein Polymeres der einfachen Formel $C_5H_4ON_4S_2$.

Betrachtungen über die Bildung des gelben Farbstoffs (Kanarin) neben gelbem Körper (Nichtfarbstoff) aus dem ersten Reaktionsprod. (Schwefelcyan). Unter Beibehaltung der einfachst möglichen Formeln kann man die Entstehung des Kanarins u. des gelben Nichtfarbstoffs folgendermafsen erklären:

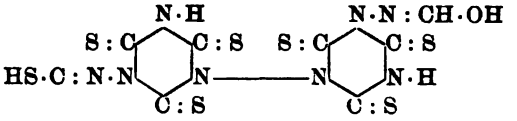
1. $xKSCN + xCl = xKCl + (CNS)_x$;
2. $(CNS)_{12} + 6H_2O = \underset{\text{(Kanarin)}}{C_8H_6ON_6S_7} + \underset{\text{(Nichtfarbstoff)}}{C_5H_4ON_4S_2} + COS + H_2S_2O_3$

Die Eigenschaften des Schwefelcyans (I.) und der beiden daraus durch Natronlange gewonnenen Prodd. Kanarin (II.) und Verb. $C_5H_4ON_4S_2$ (III.) stimmen zu folgenden Konstitutionsformeln, in denen die Körper als konjugierte Isotrithiocyanurderivate erscheinen:

I.



II.



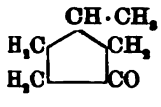
III.

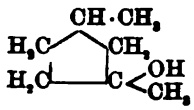
Die Einw. von W. auf *Schwefelcyan* beginnt schon, wenn das Prod. der Einw. von Chlor auf Rhodansalze aus der warmen Kugelmühle mit W. extrahiert wird, so dafs man niemals ganz wasserstofffreies Schwefelcyan gewinnt.

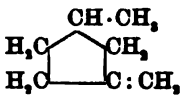
Vf. fafst die Resultate seiner Unterss. folgendermafsen zusammen: Bei Einw. von trockenem Halogen auf trockene Rhodanide entstehen wasserstofffreies wirkliches *Schwefelcyan* in verschiedenen (polymeren) Modifikationen, von denen aber nur die bei 150° gewonnene durch Alkalibehandlung reichlich *Kanarin* bildet (bis zu 40% des Rhodansalzes), die neben Kanarin konstant auftretende *Verbindung* $C_5H_4ON_4S_2$, steht in nahem Zusammenhang mit Dithiomelanurensäure. Die durch verschiedene Oxydationsmittel aus wss. Rhodansalzlsgg. gebildeten *Pseudoschwefelcyanprodukten* sind verschiedenartige Gemenge wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Substanzen; meist

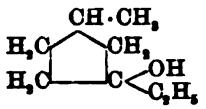
enthalten sie auch etwas Schwefelcyan, denn durch Alkalien gewinnt man auch aus ihnen Kanarin, aber nur in sehr geringer Menge (noch nicht 4% des Rhodanids). Durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen mit W. gehen die Pseudoschwefelcyane in sauerstoff- und wasserstoffärmere Prodd. (Anhydride) über. Dem Hauptbestandteil des ursprünglichen Pseudoschwefelcyans kommt die Formel von JAMIESON, $C_4H_4ON_6S_4$, und dem Hauptbestandteil des anhydrisierten Pseudoschwefelcyans die Formel von VÖLCKEL, $C_4H_2N_4S_4$, zu. (J. pr. Chem. [2] **64**. 439—70. 11/11. 1901. Chemnitz. Chem. Lab. der Techn. Staatslehranstalten.) RASSOW.

N. Zelinsky, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Synthese von cyklischen tertiären Alkoholen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen.* Das *Methyl-1-cyklopentanon-3* (aus β-Methyladipinsäure; Kp_{764}. 144,6—144,8°; I.) gab bei der Umsetzung mit CH_3J + Mg nach der Methode des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2877; C. **1901**. II. 987) das *Dimethyl-1,3-cyklopentanol-3* (II.); Kp_{94}. 88,5—89°; Kp_{760}. 143—145° unter geringer Zers.; D^{19}_4. 0,8935; n_D^{19} = 1,4434; α_D = 1,49° (l = 0,25 dcm). — Bei der Wasserabspaltung mittels Oxalsäure (ZELINSKY, ZELIKOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3249; C. **1901**. II. 1157) entstand aus dem A. ein KW-stoff, C_7H_{12}; Kp. 93,5° (korr.); D^{19}_4. 0,7734; n_D^{19} = 1,4296; $[\alpha]_D$ = 57,67; entfärbt Permanganat; reagiert mit Brom unter Zischen; liefert mit Nitrosylchlorid eine in Eg. ll. krystallinische Verb. Da der KW-stoff bei der Oxydation mit Chromsäure das Methyl-1-cyklopentanon-3 (I.) ergab, so ist er als *Methyl-1-methylen-3-cyklopentan* (III.) anzusprechen; in diesem Fall sollte er jedoch mit dem von SPERANSKY durch Zersetzung von β-Methylcyklopentenessigsäure erhaltenen Prod. der gleichen Zus., für welches der Kp. 96—97° angegeben ist, identisch sein. — Aus dem Keton I. und Magnesiumäthyljodid bildet sich analog das *Methyl-1-äthyl-3-cyklopentanol-3* (IV.); Kp_{91}. 71°;

I. 

II. 

III. 

IV. 

D^{19}_4. 0,8974. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3950—52. 7/12. [27/11.] 1901. Lab. f. analyt. u. organ. Chemie d. Univ. Moskau.) STELZNER.

J. B. Cohen und **H. D. Dakin**, *Mitteilung über die Reduktion des Trinitrobenzols und Trinitrotoluols mit Schwefelwasserstoff.* Bei der Reduktion von 1,3,5-Trinitrobenzol und 2,4,6-Trinitrotoluol in alkoh. Lsg. mittels H_2S in Ggw. einer Spur NH_3 werden die entsprechenden Dinitrohydroxylamine gebildet. *Dinitrophenylhydroxylamin*, $C_6H_3(NO_2)_2NHOH$, ist eine orangefarbene krystallinische Substanz vom F. 114—116°, löslich in A., Bzl. und h. verd. HCl. *Dinitrotolylhydroxylamin*, $(CH_3)C_6H_2(NO_2)_2NHOH$, bildet gelbe, rhomboedrische Krystalle aus Bzl., Nadeln aus verd. HCl, vom F. 143—145°. Beide Verbb. reduzieren FEHLING'sche und alkoh. Silbernitratlsg.; beim Kochen mit verd., schneller mit kons. HCl werden sie unter O-Verlust und B. der Amidoverbb. zers.:

$$C_6H_3(NO_2)_2NHOH = C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + O.$$

Im Falle des Trinitrotoluols wird die in o-Stellung befindliche Nitrogruppe reduziert, eine merkwürdige Thatsache insofern, als Ammoniumsulfid die Reduktion der p-Nitrogruppe bewirkt. Das bei Einw. von kons. HCl auf Dinitrotolylhydroxylamin entstehende *2,4-Dinitro-6-toluidin* krystallisiert in farblosen Nadeln vom F. 212 bis 213°. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 214. 28/11. [21/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

Eug. Bamberger u. **Ad. Rising**, *Über das Molekulargewicht der Nitrosoaryle.* Die Vff. haben die folgenden Nitrosoverbb.: *Nitrosobenzol*, C_6H_5ON, *o-Nitrosotoluol*,

C_7H_7ON, *p-Nitrosotoluol*, C_7H_7ON, *Nitroso-p-xylol*, C_8H_9ON, *1-Nitroso-2,4-xylol*, C_8H_9ON, *1-Nitroso-2,6-xylol*, C_8H_9ON, *Nitrosomesitylen*, $C_9H_{11}ON$, *o-Bromnitrosobenzol*, C_6H_4ONBr und *p-Bromnitrosobenzol*, C_6H_4ONBr auf ihre Molekulargröfse kryoskopisch in Bzl.- oder Eg.-Lsg. und ebullioskopisch in Acetonlsg. untersucht. Mit Ausnahme von Nitrosomesitylen und 2,6-Dimethylnitrosobenzol besitzen alle auch bei niederer Temperatur das der einfachen Formel Ar·NO entsprechende Molekulargewicht und dementsprechend blaugrüne oder grüne Farbe. Nitrosomesitylen und 2,6-Dimethylnitrosobenzol lösen sich dagegen in der Kälte mit äufserst schwacher Farbe; erst beim Erhitzen vertieft sich dieselbe, um beim Erkalten allmählich wieder fast völlig zu verblassen. Nach Ausweis der bei der Molelargewichtsbestimmung erhaltenen Zahlen enthalten die kalten Lsgg. mehr als 50% Doppelmoleküle, die heifsen Lsgg. dagegen überwiegend Einzelmoleküle. Bemerkenswert ist, dafs die Associationsfähigkeit der Nitrosoaryle durch die Orthoständigkeit zweier Methylgruppen begünstigt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3877—80. 7/12. [11/11.] 1901. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger u. **Ed. Demuth**, *Umwandlung der Orthoazidobenzaldehyde in Anthranile.* Die Orthoazidobenzaldehyde verwandeln sich, wie die Vff. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1310. 1314; C. **1901**. I. 1314) mitgeteilt haben, beim Erwärmen mit heifsen Ätzlaugen unter Entw. von Stickstoff in Anthranilsäuren. Die genauere Untersuchung hat ergeben, dafs der Vorgang in zwei Phasen zerlegbar ist: 1. Zerfall des Azidoaldehyds in Anthranil und Sticksoff; 2. Hydratation des Anthranils zu Anthranilsäure unter der Einw. von Alkalien. Die erstere Rk. vollzieht sich beim Erhitzen des Azidoaldehyds mit W., wie auch bei trockenem Erhitzen desselben. Die Rk. wurde bei dem *Orthoazidobenzaldehyd*, $N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, dem *2,5-Dichlor-6-azidobenzaldehyd*, $N_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CHO$, und dem *4,6-Dimethyl-1-azido-2-benzaldehyd*, $N_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CHO$, zur Ausführung gebracht und so *Anthranil*, C_7H_5ON, *Dichloranthranil*, $C_7H_3ONCl_2$ (F. 112,5—113,2°, korr.) und *Dimethylanthranil*, C_9H_9ON (mit Dampf flüchtiges Öl) erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3874—77. 7/12. [11/11.] 1901. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger u. **Ed. Demuth**, *Über die Konstitution des Anthranils.* Das Anthranil erscheint nach der ihm von FRIEDLÄNDER und SCHREIBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1382) gegebenen Strukturformel (siehe Formel I.) als Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehyds. Ist diese Auffassung richtig, so wäre die Verbindung $C_7H_5ON_3$ (s. Formel II.), welche die Vff. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1309;

I. $C_6H_4<\overset{N}{\underset{CH}{|}}>O$ II. $C_6H_4<\overset{N}{\underset{CH}{|}}>N \cdot OH$

C. **1901**. I. 1314) aus o-Azidobenzaldoxim erhalten haben, das Oxim des Anthranils. Die Vff. sind deshalb damit beschäftigt, durch Einw. von Hydroxylamin auf Anthranil jene Verb. $C_7H_6ON_2$ darzustellen. Bisher ist die Oximierung des Anthranils nicht gelungen. EINHORN (LIEBIG's Ann. **295**. 191), welcher das Oxim erhalten zu haben glaubte, dürfte o-Amidobenzaldoxim in Händen gehabt haben. Die von den Vff. aus Anthranil und Hydroxylamin erhaltenen Verbb. sind folgende: 1. *o-Amidobenzaldoxim*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$, 2. *o-Nitrobenzaldoxim*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$, 3. *o-Azoxybenzaldoxim*, $(HON:CH \cdot C_6H_4)_2N_2O$, 4. *Benzaldoxim*, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot OH$, 5. *o-Azidobenzaldoxim*, $N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ und 6. *o-Hydroxylaminobenzaldoxim*, $HO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Letztere Verb. wurde von den Vff. auch aus o-Nitrobenzaldoxim durch Reduktion hergestellt. Sie besitzt die an aromatischen Hydroxylaminbasen als charakteristisch beobachteten Eigenschaften, Leichtlöslichkeit in h. W., Schwerlöslichkeit in PAe., ausgeprägtes Reduktionsvermögen, Kombinierbar-

keit mit Diazobenzol zu einem Azohydroxyamid. Beim Erwärmen der salzsauren Lsg. wird Anthranil zurückgebildet.

o-Azoxybenzaldoxim, $C_{14}H_{12}O_3N_4$. Nadeln. F. 210,5—211°, ll. in kochendem A., wl. in Bzl., Lg. In Natronlauge mit goldgelber Farbe l. — *o-Hydroxylaminobenzaldoxim*, $C_7H_8O_2N_2$. Weifse Nadeln aus Chlf. F. 120—121°. Ll. in A., Ä., h. W., wl. in Bzl., PAe. In Ätzalkalien und Ammoniak mit gelber Farbe löslich. Verbindet sich mit Benzaldehyd zu der *Benzylidenverb.* $HO \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4N{<}\begin{matrix}O\\|\\CH \cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Nadeln, F. 172—172,5°) mit p-Nitrobenzaldehyd zu der *Verb.* $HO \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot N{<}\begin{matrix}O\\|\\CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2\end{matrix}$ (aus A. gelbe, aus Bzl. weifse Nadeln). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 4015—28. 7/12. [25/11.] 1901. Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

J. Mai u. **F. Schwabacher**, *Einwirkung von Monochloressigsäure auf Oxyazoverbindungen.* Während aus Arylglycinen bereits zahlreiche Azofarbstoffe dargestellt sind, gelang es nicht, die analoge *Phenoxyessigsäure*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, mit Diazobenzolchlorid oder Sulfanilsäure zu vereinigen. Die gesuchten Azofarbstoffe mit der auxochromen Gruppe $\cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, liefsen sich aber aus fertigen Oxyazokörpern und *Monochloressigsäure* in alkal. Lsg. gewinnen. — Als 5 g *p-Oxyazobenzol*, 2 g Na-Hydroxyd und 2—5 g Chloressigsäure in 100 ccm W. gel., die Lsg. zur Trockne verdampft und der Rückstand in 20 ccm 5%ig. Natronlauge aufgenommen wurde, schied sich beim Erkalten das Na-Salz $C_{14}H_{11}O_3N_2Na$ als orangerote M. ab. Durch Zerlegen mit verd. Salzsäure ergab dieselbe das *p-Carboxymethoxyazobenzol*, $C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$; gelbe Nadeln aus 50%ig. A.; fast unl. in h. W.; wurde von 8%ig. Salzsäure bei 140° unter Rückbildung von Oxyazobenzol gespalten. — Äthylester, $C_{16}H_{16}O_3N_2$. Grünliche Krystalle aus verd. A.; F. 70°. — Konz. Schwefelsäure l. das Carboxymethoxyazobenzol mit dunkelroter Farbe; stark rauchende Säure sulfuriert und spaltet gleichzeitig die Carboxymethylgruppe ab; mit 5% Anhydrid enthaltender S. bildet sich dagegen bei Eiskühlung die *p-Carboxymethoxyazobenzol-p'-sulfosäure*, $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, welche auch aus phenolazobenzol-p-sulfosaurem K (aus Phenol + p-Diazosulfanilsäure in Kalilauge) und Chloressigsäure in 5%ig. Natronlauge erhältlich war. — K-Na-Salz, $C_{14}H_{10}O_6N_2SNaK$. Krystalle aus h. W. — Das in h. W. sll. Dikaliumsalz wird von verd. Essigsäure unter B. des schwerer l. sauren Salzes $C_{14}H_{11}O_6N_2SK$ zerlegt. — Ba-Salz, $C_{14}H_{10}O_6N_2SBa$. Wl. — Mit Salpeterschwefelsäure giebt das p-Carboxymethoxyazobenzol kein einheitliches Prod.; die Kuppelung von p-Nitrobenzolazophenol mit Chloressigsäure führte zum *p-Carboxymethoxy-p'-nitroazobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$. Rote, glänzende Nadeln; F. 205°; Ausbeute gering. — Na-Salz, $C_{14}H_{10}O_5N_3Na$. Veilchenblaue Kryställchen. — Die Reduktion des freien p-Carboxymethoxyazobenzols mit $SnCl_2$ lieferte eine farblose, bei 225° schm. Verb. $C_{14}H_{14}O_3N_2$, in welcher wahrscheinlich ein Semidin, die *Aminoanilinophenoxyessigsäure*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, vorliegt. Diese Substanz ist gleichzeitig Säure und Base; ihr Ba-Salz ist ll.; das Pb- und Ag-Salz sind wl.; letzteres zers. sich unter B. eines Ag-Spiegels. — Die Reduktion des Na-Salzes des p-Carboxymethoxyazobenzols mit $SnCl_2$ führte dagegen zu einem isomeren Körper $C_{14}H_{14}O_3N_2$, der das *p-Carboxymethoxyhydrazobenzol*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, sein dürfte; Nadeln aus sehr verd. Salzsäure; F. 239°; färbt sich an der Luft blaugrün; nicht basisch; das Cu- u. Zn-Salz sind wl. — Ba-Salz, $(C_{14}H_{13}O_3N_2)_2Ba$. Fischschuppenähnliche Blättchen aus Wasser. — Aminoazobenzol reagierte nicht mit Chloressigsäure. — *Carboxymethoxytoluolazobenzol*, $C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht aus p-Kresolazobenzol und Chloressigsäure in geringer Menge; F.

123°. — p-Toluolazophenol vereinigt sich mit Chloressigsäure glatt zum *Carboxymethoxybenzolazo-p-toluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$; F. 200°. — *p-Carboxymethoxyazobenzol-p'-carbonsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$; F. 285°; das Na-Salz ist in W. ll. — *Biscarboxymethoxybenzoltetrazodiphenyl*, $(-C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$. Braune Nadeln aus A.; F. 25°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3936—41. 7/12. [22/11.] 1901.) STELZNER.

M. Rogow, *Über Dialdehyde, die durch Einwirkung von Aldehyden auf aromatische Oxyaldehyde entstehen. I. Über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Vanillin.* Durch Kondensation von Isobutyraldehyd mit Salicylaldehyd (HERZOG, KRUH, Monatshefte f. Chemie **21**. 1095; C. **1901**. I. 519) und p-Äthoxybenzaldehyd (HILDESHEIMER, Monatshefte f. Chemie **22**. 497; C. **1901**. II. 584) mittels Pottasche oder konz. Salzsäure entstehen Aldole HO·, bezw. $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$; aus Formaldehyd u. Salicylaldehyd in Ggw. von konz. Salzsäure erhielten STOERMER u. BEHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2455; C. **1901**. II. 884) dagegen den substituierten Benzylalkohol, $HO \cdot C_6H_3(CHO) \cdot CH_2 \cdot OH$. Bei Anwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel lassen sich jedoch unter gewissen Bedingungen Derivate des Diphenyl-, bezw. Triphenylmethans erzielen:

$$R \cdot C_6H_4 \cdot CHO + 2C_6H_4(OH) \cdot CHO = R \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OH) \cdot CHO]_2 + H_2O.$$

Erhitzt man ein Gemisch von 20 g *Vanillin* mit 10 g $ZnCl_2$ und 6,5 ccm *Benzaldehyd* 6 Stunden auf 114—116°, so entsteht eine dunkelbraune M., die nach umständlicher Reinigung etwa 10% der Theorie an *Benzaldivanillin*, $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2 \cdot (OH)(OCH_3) \cdot CHO]_2$, ergab. Mkr., oft büschelförmig verwachsene Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 221,5—222,5° (korr.); ll. in Aceton, Chlf., Essigester, Eg., A.; zl. in h. Bzl.; wl. in h. Ä.; fast unl. in Lg., PAe.; l. in Natronlauge, Ammoniak, Soda; unl. in Dicarbonaten; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. schon in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. erst in der Wärme; die Lsg. in Ammoniak giebt mit vielen Metallsalzen wl. Ndd. — Auf Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure zur Lsg. des Dialdehyds in Essigsäureanhydrid entsteht die *Hexaacetylverbindung* $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(O \cdot COCH_3)(OCH_3) \cdot CH(O \cdot COCH_3)_2]_2$; Krystalle aus 60—70%ig. A.; F. 159,5—162,5° (korr.); ll. in Bzl., Aceton; wl. in Lg. — Mit weit besserer Ausbeute liefs sich das Vanillin mit *m-Nitrobenzaldehyd* zu einem Dialdehyd vom F. 261° unter Zers. kondensieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3881—84. 7/12. [8/11.] 1901.) STELZNER.

W. A. Tilden u. **H. Burrows**, *Mitteilung über die Konstitution des Limettins.* TILDEN (J. Chem. Soc. London **61**. 344; C. **92**. I. 560. 780) hat gezeigt, dafs Limettin, $C_{11}H_{10}O_4$, die Konstitution $C_6H_3 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ C_3HO_2 \end{cases}$ besitzt. Vff. haben nun versucht, die Struktur der Gruppe C_3HO_2 zu bestimmen, und sehen sich durch einige anderweitige Veröffentlichungen über das gleiche Gebiet gezwungen, ihre Resultate vor der Vollendung der Unters. mitzuteilen.

Die von TILDEN (l. c.) beschriebene *Dibromverb.* schm. bei 297° unter Zers. und nicht, wie früher angegeben, bei 257°. Bei der Behandlung mit einer 10%ig. KOH-Lsg. liefert sie eine Säure $C_{11}H_9O_5Br$, aus welcher durch weitere Einw. von KOH das Bromatom nicht entfernt wird. Da sich Dibromcumarin analog verhält, so ist die Struktur der C_3HO_2-Gruppe wahrscheinlich ähnlich der des Ringes im Cumarin, u. Dibromlimettin würde daher die Formel $(CH_3O)_2 \cdot C_6HBr \begin{cases} CH{=}CBr \\ O{-}{-}CO \end{cases}$ besitzen. Die bei Einw. von KOH entstehende Säure ist dann die entsprechende *Cumarilsäure*, $(CH_3O)_2C_6HBr \begin{cases} CH \\ O \end{cases} > C \cdot COOH$; sie liefert ein K-Salz und einen *Methylester* vom F. 181°.

Unterwirft man Dibromlimettin der weiteren Einw. von Brom im verschlossenen Rohr, so entsteht ein *Tribromderivat*, welches zwei Hydroxylgruppen enthält. Die *Diacetylverb.* schm. bei 244°. Es wurden ferner dargestellt: *Monochlorlimettin*, F. 242°, wird durch Alkalihydroxydlsg. nicht aufgespalten. — *Dichlorlimettin*, F. 275°, liefert mit KOH *Monochlorcumarilsäure*. — Das von TILDEN dargestellte Trichlorderivat giebt entsprechend *Dichlorcumarilsäure*.

Erhitzt man Limettin mit Natriumäthylatlsg. auf dem Wasserbad, so scheidet sich das Na-Salz ab. Die Darst. des Methylderivats gelang nicht; beim Erhitzen des Ag-Salzes mit einer Lsg. von Methyljodid in Methylalkohol wurde neben unverändertem Limettin eine in Nadeln krystallisierende *Verbindung* $C_{12}H_{12}O_4$ vom F. 189° erhalten. Ihre chemischen Eigenschaften gleichen denen des Limettins, so liefert sie leicht eine Bromverb. und eine Cumarilsäure. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 216—17. 28/11. [21/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

H. B. Armstrong u. **T. M. Lowry**, *Derivate des β-Bromcamphers*. Der beim Erhitzen von α-α_1-Dibromcampher mit HBr unter gewissen Bedingungen gebildete α-β-Dibromcampher wird, wie KACHLER u. SPITZER gezeigt haben, durch Einw. von HNO_3 in einen α-β-Dibromnitrocampher verwandelt. Vff. haben nun gefunden, daſs bei dieser Rk. auch noch eine β-Bromcamphersäure entsteht, isomer mit den von WREDEN u. KIPPING u. POPE beschriebenen SS. Die Ähnlichkeit zwischen dieser β-Säure und der isomeren π-Säure läſst vermuten, daſs beide Verbb. ähnlich konstituiert — vielleicht isomer — sind, daſs also das Brom in einer der mittleren Methylgruppen in der $C(CH_3)_2$-Gruppe des Camphermoleküls steht.

β-Bromcamphersäure, $C_8H_{12}Br(COOH)_2$, erweicht bei ca. 205°, schm. bei 208 bis 210° unter Gasentw. $[\alpha]_D^{19} = +39{,}7°$ in 5%ig. alkoh. Lsg. Das entsprechende *Anhydrid*, $C_8H_{12}Br<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, bildet lange, glänzende Nadeln aus verd. Aceton, F. 142°, $[\alpha]_D^{19} = -2{,}8°$ in 4%ig. Acetonlsg. — *β-Bromnitrocampher*, $C_8H_{12}Br<\begin{matrix}CH\cdot NO_2\\CO\end{matrix}$, entsteht durch Reduktion des α-β-Dibromnitrocamphers. Kurze Prismen aus A., erweichen bei 100°, schm. bei 112°. Nach dem Schmelzen und Erstarren schm. sie aber scharf bei 100°. Der Bromnitrocampher bildet als sekundäre Nitroverb. Salze; frisch bereitete Lsgg. zeigen das Phänomen der Multirotation.

Als drittes Produkt entsteht ferner bei der Einw. von HNO_3 auf α-β-Dibromcampher ein *Tribromcampher*, $C_{10}H_{13}Br_3O$, vom F. 66°, $[\alpha]_D = +2°$ in 2,5%iger Acetonlsg. Bei der Reduktion des rohen Dibromnitrocamphers wird er in krystallinischer Form erhalten; er ist anscheinend mit der von DE LA ROYÈRE (Bull. Soc. Chim. Paris **38**. 580) durch Erhitzen von α-β-Dibromcampher mit PBr_5 erhaltenen Verbindung identisch.

β-Bromderivate des Camphers werden ebenso durch Erhitzen der kürzlich von den Vff. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 182; C. **1901**. II. 417) beschriebenen Sulfobromide erhalten. So giebt α-Bromcampher-α'-sulfobromid α-β-Dibromcampher und α-Chlorcampher-α'-sulfobromid α-Chlor-β-bromcampher, identisch mit den durch Erhitzen von α-Brom- und α-Chlorcampher mit Brom im verschlossenen Rohr erhaltenen Verbindungen. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 217—18. 28/11. [21/11.*] 1901.) FAHRENHORST.

F. B. Power und **F. H. Lees**, *Die Bestandteile des ätherischen Öles von Asarum canadense*. POWER hatte im Jahre 1880 in dem äth. Öl von Asarum canadense folgende Bestandteile nachgewiesen: Ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, zwei wohlriechende Alkohole, $C_{10}H_{18}O$, vom Kp. 196—199° und 222—226°, eine Verb., welche bei der Oxydation mit Chromsäure Veratrinsäure lieferte und von PETERSEN als Methyleugenol identifiziert wurde, ein tiefblaues Öl, ferner Essigsäure in bedeutender Menge und mit den

Alkoholen des Öles zu Estern verbunden, und endlich in kleiner Menge eine ölige, wahrscheinlich Valeriansäure enthaltende S.

Eine erneute Unters. des äth. Öles hat nun ergeben, daſs seine Zus. weit komplizierter ist, als nach der früheren Arbeit angenommen wurde. Es sind die folgenden Verbb. aufgefunden und meist durch krystallinische Derivate identifiziert worden: 1. Ein *Phenol*, $C_9H_{12}O_2$, von kreosotähnlichem Geruch. — 2. *Pinen* (durch das Nitrosochlorid, F. 103—104°, und Nitrolpiperidin, F. 118—119°). — 3. *d-Linalool* (durch Citral u. Citryl-β-naphtocinchoninsäure, F. 195—198°). — 4. *l-Borneol* (durch Campher, F. 175°, und Oxim vom F. 115—116°). — 5. *l-Terpineol* (durch ein Ketolakton, $C_{10}H_{16}O_2$, F. 62—63°, Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, F. 173—174°, und Dipentendihydrjodid, $C_{10}H_{18}J_2$, F. 80°. — *Geraniol* (durch Citral und Diphenylurethan, F. 81—82°). — 7. *Methyleugenol* (durch Brommethyleugenoldibromid, $C_6H_2Br(OCH_3)_2 \cdot C_3H_5Br_2$, vom F. 78—79°; Methylisoeugenol kommt, wie nachgewiesen wurde, in dem Öl nicht vor). — 8. Ein *blaues Öl* vom Kp. über 260°, bestehend aus sauerstoffhaltigen Verbb. unbekannter Zus., aber alkoh. Natur. — 9. Ein nur in sehr kleiner Menge vorkommendes *Lakton*, $C_{14}H_{20}O_2$, von sehr aromatischem Geruch. — 10. *Palmitinsäure*. — 11. *Essigsäure*. — 12. Eine Mischung von fetten SS., $C_6H_{12}O_2$ bis $C_{12}H_{24}O_2$. Die Essigsäure ist in Form von Estern vorhanden, während die höheren SS. in freiem Zustande existieren.

Eine quantitative Bestimmung der Bestandteile des äth. Öles ergab folgende Zus.: Methyleugenol 36,9%, Ester, berechnet als $C_{10}H_{17} \cdot C_2H_3O_2$, 27,5%, freie Alkohole, $C_{10}H_{18}O$, 13,3%, Pinen ca. 2%. Der Gehalt an hochsiedenden Bestandteilen beträgt daher ca. 20%. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 210—11. 28/11. [21/11.*] 1901.)

FAHRENHORST.

W. Fahrion, *Zur Kenntnis des Kolophoniums*. Nach einem Rückblick auf die umfangreiche, die Zus. des Kolophoniums behandelnde Litteratur teilt Vf. die Ergebnisse seiner Unterss. eines amerikanischen Kolophoniums mit, welche er dahin zusammenfaſst:

Das amerikanische Kolophonium besteht im wesentlichen aus der Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$. Die von MACH aufgestellte Abietinsäureformel $C_{19}H_{28}O_2$ ist falsch.

Die Sylvinsäure ist im Kolophonium in Form einer amorphen Modifikation enthalten, welche durch Behandlung mit wss. A. oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoh. Lsg. in die krystallisierbare Modifikation mit beträchtlich höherem F. übergeht. Wahrscheinlich besteht letztere aus verschiedenen Strukturisomeren. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen geht sie ihrerseits wieder in die amorphe Modifikation über.

Infolge ihrer beiden Doppelbindungen ist die Sylvinsäure, und zwar in Form ihrer Salze noch mehr, als in freiem Zustand, in hohem Grade zur Autoxydation geneigt. Diese geht in der Weise vor sich, daſs die beiden Doppelbindungen sich successive lösen, und an der Stelle derselben je ein Sauerstoffmolekül addiert wird. So entstehen zunächst die in PAe. unl. Superoxyde, $C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{30}O_6$, welche sich aber leicht umlagern zu den PAe.-löslichen Oxysylvinsäuren, $C_{20}H_{29}(OH)O_2$ u. $C_{20}H_{28}(OH)_2O_4$. Beide Arten von Autoxydationsprodd. kommen im Kolophonium in wechselnden Mengen vor und erklären die verschiedene Zus. verschiedener Kolophoniumsorten.

Die in PAe. löslichen Oxysylvinsäuren sind nicht die Endprodd. der Autoxydation. Die Dioxysylvinsäure ist sehr geneigt, durch Aufnahme eines weiteren Sauerstoffmoleküls wiederum in ein PAe. unl. Superoxyd überzugehen, u. auch die Tetraoxysylvinsäure liefert im weiteren Verlauf der Autoxydation unter Wasserabspaltung PAe.-unl. Verbb., über deren Natur noch nichts näheres bekannt ist.

Als sekundäres Oxydationsprozesse treten Zerss. ein, als deren Prodd. in erster Linie PAe.-l. neutrale, unverseifbare, beim Erwärmen teilweise flüchtige Substanzen

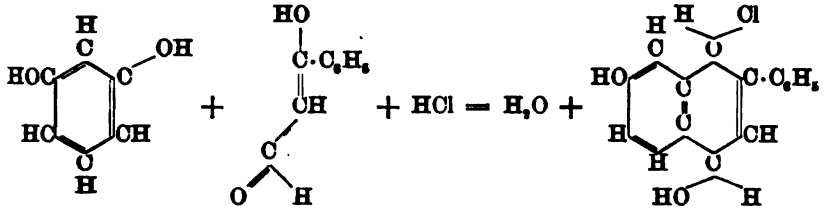
entstehen; welche ebenfalls im Kolophonium vorkommen. Endlich enthält es noch eine geringe Menge eines PAe.-l. neutralen, aber verseifbaren Körpers, wahrscheinlich eines Säureanhydrids.

Wird die Sylvinsäure in alkal. Lsg. mit übermangansaurem Kalium oxydiert, so entsteht neben beträchtlichen Mengen von Autoxydationsprodd. wahrscheinlich Tetrahydroxysylvinsäure, $C_{20}H_{26}(OH)_4O_2$. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1197—1206. u. 1221—33. 26/11. u. 3/12. 1901.) Wox.

W. Fahrion, *Zur Kenntnis des Kolophoniums.* Nachtrag. Tschirch und Weigel haben die von ihnen isolierte krystallisierte S. $C_{19}H_{30}O_2$, Abieninsäure genannt, nicht Abietinsäure, wie das vom Vf. benutzte Referat von Dieterich angegeben hat. Ein Grund von dem Namen Abietinsäure für die vom Vf. behandelte und Sylvinsäure genannte S. $C_{20}H_{30}O_2$ abzusehen, läge daher nicht mehr vor. Nach einer dem Vf. erst nachträglich bekannt gewordenen Mitteilung von Benedikt (Realencykl. der Ges. Pharm. **1887**. 225) wird das Kolophonium nach dem Abtreiben des Terpentinöls noch längere Zeit erhitzt, bis die Schmelze vollkommen amorph geworden ist. Je vollständiger die krystallisierte Substanz zerstört wird, desto durchsichtiger und geschätzter wird das Kolophonium. Die besten Sorten sind ganz krystallfrei. Dies steht im Einklang mit dem, was Vf. über den Übergang der krystallisierten in die amorphe Sylvinsäure ausführte. (Z. f. angew. Chem. **14**. 1252—53. 10/12. 1901.) Wox.

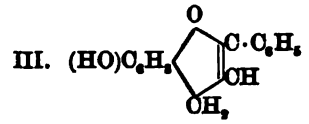
Carl Bülow und **Walther von Sicherer**, *Über neue Benzopyranolderivate aus Benzoylacetaldehyd und mehrwertigen Phenolen.* Alle seither im Tübinger Laboratorium von Bülow mit seinen Mitarbeitern dargestellten 1,4-Benzopyranolderivate (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1189. 1782. 2368; C. **1901**. I. 1326; II. 309. 547) enthalten am Kohlenstoff 4 des heterocyklischen Ringes entweder die Methylengruppe (I.) oder ein OH und den Phenylrest (II.). Sie wurden gewonnen durch Kondensation

von 1,3-Diketonen, wie Acetylaceton, Benzoylaceton etc. mit Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon in eisessigsaurer Lsg. durch Einleiten von HCl-Gas als salzsaure Salze, deren B. durch die basischen Eigenschaften des vierwertigen O-Atoms des Pyranolringes (s. folgendes Ref.) bedingt wird. Den Vff. ist es nun neuerdings gelungen, durch Kondensation von *Benzoylacetaldehyd* mit mehrwertigen Phenolen Pyranolderivate zu gewinnen, die am Kohlenstoff 4 an Stelle des Phenylrestes ein H-Atom enthalten. Mit Resorcin verläuft der Vorgang in folgender Weise:

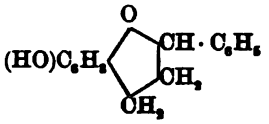


denn durch Aufspaltung mit Kalilauge wurde Acetophenon, Resorcin u. Benzoësäure gewonnen. Die 2-Phenyloxy-[1,4-benzopyranole] unterscheiden sich von den 2,4-Diphenylderivaten dadurch, daſs nur ihre Sauerstoffsalze krystallinisch zu erhalten sind, die Basen dagegen amorph sind. Fluoreszenz, und zwar intensivgrüne, in konz.

schwefelsaurer Lsg. zeigt nur das aus Benzoylacetaldehyd und Resorcin erhaltene Prod., die verschwindet, wenn die Farbbase in ihre Leukoverb. übergeführt wird. Die letzteren (III.), eigentliche Benzopyranderivate, oxydieren sich durch den O der Luft leicht zurück, beständiger sind die Acetylverbb. der Dihydrobenzopyrane (VI.).



III.



IV.

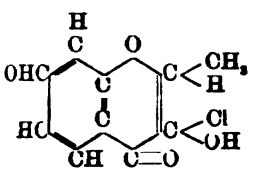
Die Darst. des *Benzoylacetaldehyds* erfolgte anders als durch CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2192). Man giebt zu 35 g in 100 g absolutem Äther suspendiertem Natriumalkohol ein Gemisch von 60 g Acetophenon und 40 g Ameisensäureester. Das in einer Ausbeute von 90% ausfallende Na-Salz wird zur Reinigung in das Cu-Salz übergeführt. — *2-Phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]-chlorhydrat* entsteht durch Kondensation von Benzoylacetaldehyd mit Resorcin in eisessigsaurer Lsg. durch Einleiten von HCl-Gas. Bräunlich orangefarbene Krystalle vom F. 152—153°. L. in verd. Alkalien mit braunroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe unter starker grüner Fluoreszenz. Ll. in A., Chlf. und HCl-haltigem W., unl. in Ä. und Lg. Enthält kein Krystallwasser. — Durch Zusatz von essigsaurem Natrium entsteht freies *2-Phenyl-7-oxy-1,4-benzopyranol*. Rotbraune, amorphe Flocken, unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln. — Durch Aufspaltung mit wss. Kalilaugen entstehen Acetophenon, das in sein *p-Nitrophenylhydrazon*, Resorcin, das in sein Tribromderivat übergeführt wurde, und Benzoësäure. — Pikrinsaures 2-Phenyl-7-oxy-1,4-benzopyranol, $C_{15}H_{12}O_3 \cdot C_6H_3O_7 \cdot N_3$, tiefgelbe Nadeln, F. 232—234° unter Zers. — Chloroplatinat, $(C_{15}H_{12}O_3)H_2PtCl_6$, orangegelbe Spieße, F. 244° unter Zers. — Chloroaurat, $(C_{15}H_{12}O_3)HAuCl_4$, braungelbe Nadeln, F. 178° unter Zers. — Diacetylverb., violettgraues, amorphes Pulver, unl. in W. und Alkalien, beginnt bei 160° zu schm. — *Monomethyläther*, $C_{16}H_{14}O_3$, aus dem Chlorhydrat durch Na u. Jodmethyl. — Durch Reduktion von 2-Phenyl-7-oxy-1,4-benzopyranolchlorhydrat mit Zn u. Eg. unter Zusatz von Essigsäureanhydrid entsteht 2-Phenyl-7-oxy-[1,4-dihydrobenzopyran]-acetat, weißer, amorpher Nd. F. 112—114° unscharf. Ll. in organ. Lösungsmitteln. Aus Phloroglucin u. Benzoylacetaldehyd entsteht *2-Phenyl-5,7-dioxy-1,4-benzopyranol-chlorhydrat*, ziegelroter, krystallinischer Nd. Unl. in organischen Lösungsmitteln. Aus Pyrogallol und Benzoylacetaldehyd unter Zusatz von Na-Acetat zur salzsauren Lsg. entsteht *2-Phenyl-7,8-dioxy-1,4-benzopyranol*, dunkelbraunes, amorphes Pulver. — Die Vff. gedenken, ihre Arbeiten fortzusetzen und besonders den Sauerstoffsalzen dieser Verbb. besondere Aufmerksamkeit zu schenken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3889—97. 7/12. [18/11.] 1901. Tübingen. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Carl Bülow u. **Walther von Sicherer**, *Über Dioxyderivate des 2,4-Diphenyl-[1,4-benzopyranols], ein Beitrag zur Kenntnis des vierwertigen Sauerstoffs*. Die Vff. fanden im weiteren Verlauf ihrer Unterss., daß sich auch trivalente Phenole, Pyrogallol, Phloroglucin u. Oxyhydrochinon mit Dibenzoylmethan kondensieren lassen. Die Verbb. haben ausgesprochen basischen Charakter und bilden wohlcharakterisierte Salze. Bezüglich der Konstitution derselben nahmen die Vff. früher an, daß dieselben der nichtchinoiden (I.) von den zwei von PERKIN (Journ. chem. Soc. **69**. 1439) für natürliche Flavonabkömmlinge diskutierten Formeln entsprächen. Nach den neueren Arbeiten von BAEYER u. VILLIGER über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs erklären sie ebenfalls die ganze Reihe der bisher dargestellten Salze mit Hilfe des vierwertigen Sauerstoffs (II.).

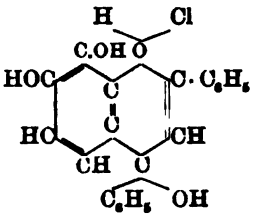
Experimenteller Teil. *2,4-Diphenyl-7,8-dioxy-[1,4-benzopyranol]-hydrochlorid* (II.) entsteht aus Pyrogallol (8 g) u. Dibenzoylmethan in eisessigsaurer Lsg.

durch Einleiten von HCl-Gas unter Kühlung in 80%ig. Ausbeute. Bordeauxfarbige Nadeln aus HCl-haltigem A. Schwer l. in sd. A., Eg. u. stark verd. HCl, unl. in Ä. u. Lg. Löslich in Alkalien mit braunroter Farbe, in kons. H_2SO_4 mit gelber Farbe, ohne Fluoreszenz. Die HCl spaltet sich beim Stehen an der Luft oder im Exsikkator teilweise ab. — Durch Zusatz von Na-Acetat zur wssr. alkoh. Lsg. entsteht das freie *2,4-Diphenyl-7,8-dioxy-1,4-benzopyranol*, $C_{21}H_{16}O_4$, in violetten Nädelchen. Unl. in W. u. Lg., zl. in A., Eg. etc. — Durch Aufspaltung mit wssr. Kalilauge entsteht (wenn auch nicht sehr glatt!) Acetophenon, Pyrogallol und Benzoësäure, mit Na in Alkohol *Trioxybenzophenon*, das durch sein p-Nitrophenylhydrazon (F. 164—165°) charakterisiert wurde. — Pikrat d. 2,4-Diphenyl-7,8-dioxy-1,4-benzopyranols, $C_{27}H_{18}O_{11}N_6$. Braunviolette Nadeln aus A. F. unscharf bei 242° unter Zers. — Chloroplatinat, $C_{42}H_{34}O_8PtCl_6$, kupferfarbene Nädelchen, erweichen bei 160°, schm. bei 178°. Unl. in k. W., Ä. u. Lg., wl. in h. A., Chlf. — Triacetylverbindung, $C_{27}H_{22}O_7$. Schwarzbraune Prismen aus Pyridin, braunviolette Nadeln aus A. Unl. in Alkalien. Zl. in A., Eg., l. in kons. H_2SO_4 mit gelber Farbe ohne Fluoreszenz. Zers. oberhalb 230°. — *2,4-Diphenyl-5,7-dioxy-1,4-benzopyranolhydrochlorat* (III.), $C_{21}H_{16}O_4 \cdot HCl$, entsteht aus Phloroglucin und

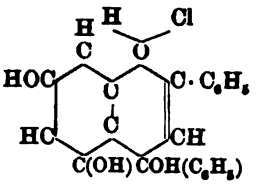
I.



II.



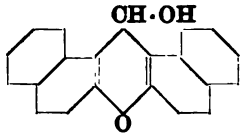
III.



Dibenzoylmethan in üblicher Weise. — Glänzende rote Prismen aus HCl-haltigem absolutem A. Löslich in Alkalien mit rotbrauner, in kons. H_2SO_4 mit gelber Farbe, ohne Fluoreszenz. Unl. in Ä., swl. in HCl-haltigem W., A. u. Eg. Verliert HCl im Exsikkator, mit viel W. tritt Dissociation ein. Zers. oberhalb 260°. Durch Aufkochen mit Na-Acetat (wegen der Schwerlöslichkeit des HCl-Salzes) entsteht *2,4-Diphenyl-5,7-dioxy-1,4-benzopyranol*, $C_{21}H_{16}O_4$. Ponceaufarbige, kleine Würfel. Die Verss. zur Aufspaltung blieben erfolglos. — Triacetylverbindung. Schwarzbraune Prismen aus Nitrobenzol, Zers. oberhalb 200°. — *Nitrosoverbindung*, $C_{21}H_{15}O_5N$. Feine, rotbraune Nädelchen aus verd. A. Zers. oberhalb 230°. — *2,4-Diphenyl-6,7(?)-dioxy-1,4-benzopyranolhydrochlorid*, $C_{21}H_{16}O_4 \cdot HCl$, entsteht aus *Triacetooxyhydrochinon* (THIELE, LIEBIG's Ann. **311**. 341; Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1247) u. Dibenzoylmethan. — Verliert einen Teil seines HCl beim Liegen an der Luft oder im Exsikkator. — Glänzende, ockergelbe Täfelchen aus h., HCl-haltigem Eg. Unl. in Ä., Lg. u. Bzl., wl. in W. und Eg., ll. in Chlf. u. A. Verhalten zu Alkalien und Schwefelsäure wie früher. Lsg. in Schwefelsäure zeigt schwach grüne Fluoreszenz. Beim Erhitzen tritt Rotfärbung ein, zers. bei 250° und schm. 272°. — Durch Na-Acetat wird es in das freie *2,4-Diphenyl-6,7-dioxy-1,4-benzopyranol*, $C_{21}H_{16}O_4$, übergeführt. Dicke, rubinrote Prismen aus h. A. — Die Aufspaltung lieferte wie bei der vorhergehenden Verb. mangelhafte Resultate. Neben Acetophenon und Benzoësäure wurde *Methylphenylketon*, das durch sein *Semicarbazon*, F. 162°, identifiziert wurde, erhalten. — Pikrat, $C_{27}H_{18}O_{11}N_6$. Rote Nädelchen aus pikrinsäurehaltigem A. Erweichen bei 220° und schm. bei 236° unter Zers. Unl. in k., swl. in h. W., Ä., A. u. Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3916—29. 7/12. [7/11.] 1901. Tübingen. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

R. Fosse, *Über die Umwandlung von zwei Xanthydrolen in Xanthene durch eine neue Reaktion.* Durch Behandlung des Monobromdinaphtoxanthens mit alkoh.

KOH wurde das *Dinaphtoxanthydrol* von der Formel I. erhalten, farblose Nadeln, F. 144°. Erhitzt man den Alkohol längere Zeit zum Schmelzen, so wird er in den Äther, das *Bisdinaphtoxanthenoxyd*, Formel II., verwandelt, F. 250°. Bei Einw.

I. 

II. $O<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>CH\cdot O\cdot CH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O$

von rauchenden Halogenwasserstoffsäuren wird das Dinaphtoxanthydrol in Halogenderivate des Dinaphtoxanthens verwandelt:

$$OH\cdot CH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O + XH = H_2O + O<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>CHX.$$

Diese Halogenderivate sind mit den früher beschriebenen, durch direkte Einw. von Halogenen auf das Dinaphtoxanthen entstehenden Verbb. identisch.

Versetzt man sd. A. tropfenweise mit einer konz. Lsg. von Dinaphtoxanthydrol in rauchender HBr, so entsteht Äthanal und Dinaphtoxanthen:

$$Br\cdot CH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O + C_2H_4O = HBr + C_2H_4O + CH_2<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O.$$

Läßt man also nacheinander eine Halogenwasserstoffsäure und Alkohol auf Dinaphtoxanthydrol einwirken, so gelangt man zum Dinaphtoxanthen.

Diese Rk. läßt sich auch auf das von R. Meyer und Saul dargestellte Xanthydrol (III.) ausdehnen, wobei Acetaldehyd u. *Xanthen* (IV.), silberweiße Blättchen,

III. $CHOH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$ IV. $CH_2<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$

F. 100°, entstehen. Die erhaltenen Resultate sollen an anderen Beispielen noch weiter geprüft werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 880—82. [25/11.* 1901.].)

Hesse.

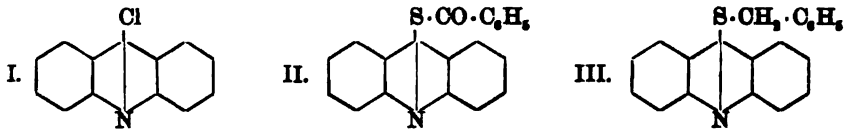
P. Petrenko-Kritschenko und **S. Mosseschwili**, *Über Ketonreaktionen des γ-Lutidons.* (Vorläufige Mitteilung.) *Lutidon* giebt mit Phenylhydrazin und Essigsäure in der Wärme ein *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{15}N_3$. Blätterige Krystalle aus A., in W. und A. ll. — Mit salzsaurem Hydroxylamin in h. wss. Lsg. erhält man aus Lutidon eine bei 249° schm. Verb., die nicht das normale Oxim ist, sondern nur halb so viel Stickstoff enthält. (J. pr. Chem. [2] **64**. 496. 11/11. [1/11.] 1901. Odessa. Univ.)

Rassow.

Alb. Edinger und **W. Arnold**, *Zur Chemie des Akridins.* (Schluß von J. pr. Chem. [2] **64**. 198; C. **1901**. II. 1015.) *Mesochlorakridin*, $C_{13}H_8NCl$ = I. Darst. Thioakridon (2 g) wird mit PCl_5 (5 g) und $POCl_3$ (2,5 g) auf 120—130° erhitzt; das Prod. wird nach Verjagen des $POCl_3$ mit Salzsäure ausgezogen und die Lsgg. mit Ammoniak gefällt. Ausbeute 70—80% der Theorie. Schöne Nadeln aus A. durch W. und Spuren von Ammoniak, F. 119°. Wird durch sd. verd. Salzsäure in Akridon verwandelt, ist gegen h. Ammoniak beständig. Platinsalz, $(C_{13}H_8NCl)_2\cdot H_2PtCl_6$, braungelbe, mkr. kleine Nadeln. — *Mesobromakridin*, $C_{13}H_8NBr$. B. Aus mit rotem Phosphor (2 g) verriebenem Thioakridon (10 g) durch Zutropfen von Brom (30 g) unter guter Kühlung und Erhitzen der M. auf 110—120°. Das erkaltete Prod. wird mit Schwefelsäure (von 50%) digeriert und die Lsg. in starkes Ammoniak filtriert. Der in A. l. Teil der Fällung wird aus verd. A. unter Zusatz von etwas Ammoniak krystallisiert. Braungelbe Nadeln, F. 116°. Greift die Schleimhäute stark an. In A., Ä., Chlf. ll. In verd. SS. mäßig l. Wird durch sd. verd. A. leicht zu Akridon

gespalten. Die Salze werden durch viel W. hydrolysiert. Chlorhydrat; Nadeln; Zers. bei 238°. — $(C_{13}H_9NBr)_2 \cdot H_2PtCl_6$; kleine, braune, quadratische Krystalle. — Sulfat, gelbe Nadeln; Zers. bei 170°; in A. wl. — Pikrat, $C_{13}H_9NBr \cdot C_6H_3N_3O_7$; kleine, gelbe Nadeln aus A., F. 212—213°. Zers. beim Kochen unter Akridonbildung. — *ms-Jodakridin*, $C_{13}H_9NJ$. B. Aus ms-Bromakridin durch die gleiche Gewichtsmenge Jodnatrium in sd. A. Braungelbe, derbe, nadelförmige Krystalle, F. 169°. In A. mäfsig l., in Chlf. ll. Ist in h. verd. SS. wl. und wird beim Kochen damit leicht zu Akridon gespalten; in konz. SS. ll. unter B. von Salzen, die durch W. hydrolysiert werden. Chlorhydrat, in konz. Salzsäure wl. — $(C_{13}H_9NJ)_2 \cdot H_2PtCl_6$. B. Aus der h. Lg. der Base in viel konz. Salzsäure durch Platinchlorwasserstoffsäure. Schöne, braungelbe Nadeln. — Nitrat, gelbe Nadeln; in W. wl. — Sulfat, gelbe Nadeln; in wenig W. zl. — Pikrat, $C_{13}H_9NJ \cdot C_6H_3N_3O_7$; feine, citronengelbe Nadeln aus A.-Chlf., F. 204°.

Die Ester des Thioakridons, resp. Akridols. *Benzoëester des Thioakridols*, $C_{20}H_{13}ONS$ = II. B. Thioakridon wird in h. Natronlauge von 10% gelöst, mit Benzoylchlorid geschüttelt und der Nd. in Chlf. aufgenommen. Gelbgrüne Blättchen aus A.-Chlf., F. 209°. In A. wl., in Chlf. ll. Wird durch sd. alkoh. Natronlauge rückwärts gespalten. — Pikrat, $C_{20}H_{13}ONS \cdot C_6H_3O_7N_3$; grüngelbe Nadeln aus Chlf., F. 190°. — *Benzyläther des Thioakridols*, $C_{20}H_{15}NS$ = III. B. Aus Thioakridol,

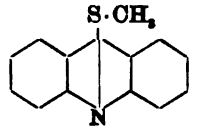


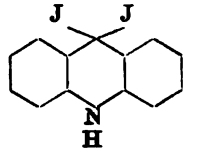
Natriumäthylat und Benzylchlorid in w. A. Zentimeterlange, weifsgelbe Nadeln aus verd. A., F. 109°. In organischen Mitteln ll. Ist eine Base, deren Salze mit W. leicht dissociieren. Chlorhydrat, gelbe Blättchen, F. 140—141°. — $(C_{20}H_{15}NS)_2 \cdot H_2PtCl_6$; braungelber Nd. — Nitrat, gelbe Blättchen, F. 106—107°. — Sulfat, gelbbraune Krystalle, F. 179—180°. — Pikrat, $C_{20}H_{15}NS \cdot C_6H_3O_7N_3$; lange, gelbbraune, glänzende Nadeln aus A. Benzyl-ms-thioakridoläther wird durch Kochen mit konz. Salzsäure und A. gespalten in Akridon und *Benzylsulfid*. Letzteres wurde als Disulfid (farblose Krystalle, F. 71°) nachgewiesen. — *Methyläther des Thioakridols*, $C_{14}H_{11}NS$ = IV. Darst. Aus Thioakridon, Natriumäthylat und Methyljodid in A. bei 40—45°; aus Thioakridon und Jodmethyl allein bei 75—80°; Zerlegung des entstehenden Jodhydrats mit Ammoniak. Grüngelbe Nadeln aus verd. A., F. 113—114°. In organ. Mitteln ll. Ist eine Base, deren Salze durch W. leicht gespalten werden. Wird beim Kochen mit A. und Salzsäure zu Akridon u. Methylmerkaptan gespalten. Chlorhydrat, gelbe Nadeln, F. 198°. — Chlorplatinat, $(C_{14}H_{11}NS)_2 \cdot H_2PtCl_6$; mikrokrystallinisches, ockergelbes Pulver. — Nitrat, F. 117—118°; in W. wl. — Sulfat, F. 156—157°; in Schwefelsäure wl. — Pikrat, $C_{14}H_{11}NS \cdot C_6H_3O_7N_3$; glänzende Nadeln aus A. u. Chlf.; spaltet beim Kochen mit A. Methylmerkaptan ab.

Verhalten von Thioakridon gegen Jodmethyl bei höheren Temperaturen. Bei 150° erhält man aus gleichen Mengen Thioakridon u. Jodmethyl eine in graubraunen Nadeln krystallisierende Substanz, die beim Krystallisieren aus Chlf. leicht Jod abspaltet u. durch Soda in ein Gemisch von viel Akridon u. wenig Akridin übergeht; die Verb. ist wahrscheinlich das Polyjodid V. Bei 250° erhält man aus Thioakridon und Jodmethyl jodwasserstoffsaures Akridin und Jod.

Die Umwandlung von Akridon in Thioakridon läfst sich durch Erhitzen mit Schwefel allein nicht erreichen; dagegen bekommt man bei Zusatz von rotem Phosphor bei 220° ein zähes Prod., aus dem sich neben Akridin Thioakridon vom F. 275° isolieren läfst. Thioakridon wird durch die verschiedensten Oxydationsmittel

(z. B. alkal. Ferricyankalium, kons. Schwefelsäure bei 200°) in Akridon übergeführt. Die Darst. von Akridon erfolgt am besten durch Oxydation einer alkal. Thioakridonlsg. mit Natriumhypochlorit. — *Tetranitroakridon*, $C_{13}H_5O_9N_5$. B. Aus Thio-

IV. 

V. 

akridon durch 4 Tle. rauchende Salpetersäure bei 240°. Reinigung durch Sublimation. Ausbeute 160% des Ausgangsmaterials. Citronengelbe Krystalle, F. über 350°. In organ. Mitteln swl. Hat stark saure Natur und ist in Alkalilaugen zll. Giebt mit alkoh. Kali ein Kaliumsalz, rote, quadratische Blättchen. — Bei vorsichtiger Erwärmung mit Salpetersäure von 6—8% erhält man aus Thioakridon eine schwefelhaltige Base, gelbe Nadeln aus Chlf.

Vff. geben zum Schluſs eine Zusammenstellung der neu gewonnenen Verbb. — Thioakridon reizt, im Gegensatz zum Akridin, die Schleimhäute nicht. Nach Verss. von Ehrlich und Prößcher ist auch seine Giftigkeit eine viel geringere. (J. pr. Chem. [2] **64**. 471—92. 11/11. 1901. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) Rassow.

A. Haller und **Ed. Heckel**, *Über das Ibogin, die wirksame Substanz einer am Congo heimischen Pflanze aus der Gattung Tabernae montana.* Als *Iboga* oder *Abua* bezeichnen die Eingeborenen des Congostaates und seiner Nachbarländer mehrere verschiedene Pflanzen, welche dort ihrer analeptischen und anregenden Wirkung halber Verwendung finden; sie enthalten ein Alkaloid, das die Vff. isolieren konnten und *Ibogin* nennen. Zur Darst. desselben wird die gepulverte Wurzelrinde der Iboga mit MgO und wenig W. zu einer Paste angerührt, und die letztere getrocknet und dann mit k. Äther extrahiert. Hierauf wird die äth. Lsg. mit verd. H_2SO_4 geschüttelt, die das Ibogin als Sulfat aufnimmt, die saure Lsg. hiernach mit Alkali neutralisiert und die neutrale Fl. mit Äther erschöpft; beim freiwilligen Verdunsten des Äthers krystallisiert das Ibogin aus, welches zur Reinigung mehrmals aus Äther krystallisiert wird. — Farblose rhombische Krystalle, F. 152°. Unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Aceton. $\alpha[D] = -12{,}88°$. Das Ibogin ist kein Glucosid, denn seine alkoh. Lsg. reduziert Fehling's Reagens weder direkt, noch nach $^1/_2$-stündigem Kochen mit verd. H_2SO_4; es ist vielmehr ein Alkaloid, denn es reagiert stark alkalisch, und giebt mit SS. Salze, sowie mit H_2PtCl_6 ein amorphes Chloroplatinat. Wird alkoh. Iboginlsg. an der Luft gekocht, so zers. sich das darin enthaltene Ibogin allmählich. Zus.: $C_{26}H_{32}N_2O_2$. — Auch die Stammrinde und die Blätter der Iboga enthalten Ibogin; daneben findet sich in der Stammrinde aber noch eine in Ä. wl., in Nadeln krystallisierende Substanz vom F. 206—207°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 850—53. [25/11.* 1901.].) Burian.

St. Angerstein, *Über 4,6-Dimethylpyrimidin.* Das vor kurzem von Gabriel und Colman (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1529; C. **99**. II. 108) angegebene Verf. für die Darst. der in der Überschrift genannten Base hat Vf. durch das folgende weit bequemere ersetzt.

Als Ausgangsmaterial diente der Evans'sche *Acetylacetonharnstoff (Dimethyloxypyrimidin)*, der aus den Komponenten erhalten wurde. 20 g seines *Chlorhydrats* werden durch siebenstündiges Kochen mit Phosphoroxychlorid, Abdestillieren des letzteren im Vakuum und Versetzen des erhaltenen gelben Öles mit eiskalter Kalilauge übergeführt in *4,6-Dimethylchlorpyrimidin* (I.), $C_6H_7N_2Cl$ (24 g), F. 38°; Kp_{758}. 223,3°; ll. in W., A., Ä.; verflüchtigt sich langsam an der Luft. — Durch

Reduktion desselben mit Zn-Staub und W. entsteht *4,6-Dimethylpyrimidin* (II.), $C_6H_8N_2$. Rhombische Krystalle vom F. 25°, Kp_{754}. 159,5°. Ausbeute 70% der Theorie. — Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_6H_8N_2 \cdot 2HgCl_2$. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ (30 g auf 5 g Base) in wss. Lsg. entsteht *Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure*, $C_4H_2N_2(CO_2H)_2$. Weiße Nadeln aus verd. A., Zers. bei 222° unter Bräunung. — Cu-Salz, hellgrünes Pulver. — Durch Oxydation mit der halben Menge $KMnO_4$ (15 g) entsteht 4-Methylpyrimidin-6-carbonsäure (III.), F. 165—166° unter Zers. Ll.

I. II. III.

in W. Krystalle aus A. — Cu-Salz, $(C_6H_7N_2O_2)_2Cu$, dunkelgrünes Krystallmehl, unl. in W. und A. Ag-Salz, zuerst schleimig, dann körnig.

Durch Umsetzung von *Dimethylchlorpyrimidin* mit Natriumalkoholaten, bezw. Phenolaten u. Aminen entstehen unter Austausch des Cl-Atoms gegen den Oxalkyl- und Amidorest substituierte Basen: a. *4,6-Dimethyl-2-methoxypyrimidin*, $C_4HN_2 \cdot (OCH_3)(CH_3)_2$, Prismen vom F. 35—36°, Kp_{744}. 208—209°; zl. in A., Ä. u. W.; riecht fenchelartig. — Chlorhydrat, $C_7H_{10}N_2O \cdot HCl$. — Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_7H_{10} \cdot N_2O(HgCl_2)_2$. — b. *4,6,2-Dimethyläthoxypyrimidin*, $C_4HN_2(OC_2H_5)(CH_3)_2$; farblose, stark lichtbrechende Fl., Kp_{764}. 220,1°. In W. mehr l. als die Methoxyverb. — Hg-Salz, $C_8H_{12}N_2O \cdot HgCl_2$. — Chlorhydrat, $C_8H_{12}N_2O \cdot HCl$; ll. in W. — Mit Bromw. entsteht *4,6-Dimethyl-2-äthoxy-5-brompyrimidin*, $C_4N_2(CH_3)_2Br(OC_2H_5)$. Lange, weiße Nadeln vom F. 40—41°. Kp. 254°. Unl. in W. Krystallisiert aus A. Verflüchtigt sich mit HCl auf dem Wasserbade. — $HgCl_2$-Verb., $C_8H_{11}N_2OBr \cdot HgCl_2$. — c. *4,6,2-Dimethylphenoxypyrimidin*, $C_4HN_2(CH_3)_2(OC_6H_5)$. Weiße, büschelförmige Nadeln vom F. 81°; Kp. 305—312°; ll. in A., Ä., swl. in Wasser. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_{12}H_{12}N_2O(HgCl_2)_2$, Nadelbüschel, l. in A. und h. W. — d. *4,6,2-Dimethylanilidopyrimidin*, $C_4HN_2(CH_3)_2NHC_6H_5$. Sechsseitige Tafeln aus Toluol vom F. 88—89°; unl. in W., ll. in Bzl., Toluol und A. — Chloroplatinat, $(C_{12}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln. — Hydrochlorat, $C_{12}H_{13}N_3 \cdot HCl$, sternförmig gruppierte Säulen. — Pikrat, $C_{12}H_{13}N_3(C_6H_3N_3O_7)$, gelbe Blättchen, F. 186°. — *Nitrosoverbindung*, $C_4HN_2(CH_3)_2 \cdot N(NO)C_6H_5$, aus der Lsg. des Chlorhydrats mittels $NaNO_2$. Prismen aus A. vom F. 130—131°. — Pikrat, $C_{12}H_{12}N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, F. 184°. — Chloroplatinat, $(C_{12}H_{12}N_4O)_2H_2PtCl_6$. — e. *4,6,2-Dimethylamidopyrimidin*, aus Dimethylchlorpyrimidin und NH_3 Nadeln aus A., F. 150—152°; die wss. Lsg. reagiert stark alkalisch. — Chloroplatinat, $C_6H_9N_3 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Prismen, F. 225°. — Hydrochlorat, $C_6H_9N_3 \cdot 2HCl$, Nadeln vom F. 181°. — Pikrat, $C_6H_9N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Blättchen, F. 230°. — Hg-Salz, $C_6H_9N_3 \cdot HgCl_2$. — *4,6,2-Dimethylthiopyrimidin*, $C_4HN(CH_3)_2 \cdot SH$, aus Dimethylchlorpyrimidin und Kaliumsulfhydrat, gelbe Nadeln vom F. 198°. Krystallisiert aus W. und A., besitzt brennenden Geschmack, unl. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2, l. in W., A. u. Alkalien. — Durch Oxydation desselben mit Jod entsteht *Dimethylpyrimidyldisulfid*, $[C_4HN(CH_3)_2 \cdot S]_2$, seidenglänzende, weiße Nadeln aus A., F. 162—163°. Ll. in S., A., CS_2, Ä., Bzl., unl. in Alkalien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3956—63. 17/12. [25/11.] 1901. Berlin. I. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

R. Salkowski, *Bemerkung zu dem Vortrag von A. Kossel: „Über den gegenwärtigen Stand der Eiweißchemie"*. Die folgende Stelle in dem KOSSEL'schen Vortrage: „In diesen drei Körpern *(p-Oxyphenylessigsäure, Phenylessigsäure* und *Skatolessigsäure)* erblickt NENCKI Repräsentanten der drei Formen, in denen die Benzolgruppe im Eiweißmolekül enthalten ist" (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3226; C. **1901**. II. 1173), giebt dem Vf. zu dem Hinweis Veranlassung, daß diese Anschauung über die Dreiteilung der aromatischen Gruppe im Eiweißmolekül nicht von NENCKI

(Monatshefte f. Chemie **10**. 520), sondern von ihm (Lehre vom Harn [1882], S. 26) herrührt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3884—85. 1/12. [14/11.] 1901. Berlin.) STELZNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

O. Emmerling, *Synthetische Wirkung der Hefenmaltase.* Das *Amygdalin*, $C_{20}H_{27}O_{11}N$, wird durch Emulsin in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure, durch Hefenmaltase in 1 Mol. Zucker u. Mandelsäurenitrilglucosid gespalten, welch letzteres dann durch Emulsin weiter zerlegt werden kann. — Verss., das Amygdalin mittels Emulsin aus Benzaldehyd, Blausäure u. Glucose wieder aufzubauen, blieben erfolglos; dagegen gelang es, durch Einw. von *Hefenmaltase* auf konz. Lsgg. von *Mandelsäurenitrilglucosid* und Glucose kleine Mengen Amygdalin zu synthetisieren. — 30 g des Glucosids, $C_{14}H_{17}O_6N$ (F. 149°; ll. in k. A., Aceton; vergl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1509; C. **95**. II. 407), wurden mit 18,5 g reiner Glucose in 50 ccm Hefenmaltaselsg. (vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 602; C. **1901**. I. 905) u. etwas Toluol aufgenommen u. in zugeschmolzenen Röhren drei Monate bei 35° erhalten. Die gelbliche Fl. wurde dann kurz aufgekocht, mit W. auf 250 ccm verd. u. mit maltasefreier Hefe, welche Amygdalin nicht angreift, vergoren. Hierauf wurde im Vakuum zum dicken Sirup eingedampft, dieser mittels Aceton von unangegriffenem Glucosid befreit und dem geringen schmierigen Rückstand das Amygdalin durch A. entzogen. Ausbeute an reiner Substanz vom F. 199°: 0,5, bezw. 0,35 g. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3810—11. 23/11. [9/11.] 1901. I. Chem. Inst. Univ. Berlin.) STELZNER.

O. Emmerling, *Die Einwirkung des Sonnenlichtes auf Enzyme.* Über die Wirkung des Lichtes auf Enzyme lagen bisher nur vereinzelte Beobachtungen vor, nach welchen diesem Agens fast immer ein schädlicher Einfluſs zukommen soll. Bei seinen Experimenten mit *Invertin*, *Hefenmaltase*, *Maisglucase*, *Laktase*, *Emulsin*, *Amylase (Diastase)*, *Lab*, *Pepsin* und *Trypsin* schloſs der Vf. den Einfluſs der Luft, sowie die Ggw. von Mikroben, welche Zerss. herbeiführen konnten, sorgfältig aus. — Es ergab sich, daſs das Licht im allgemeinen nur von geringer Wirkung ist; nur bei der Hefenmaltase und dem Lab war eine erheblichere Schädigung zu erkennen; mit Pepsin und Trypsin lieſsen sich übereinstimmende Resultate nicht erzielen. — Die Verss. wurden mit 1%igen, toluolhaltigen Lsgg. der Enzyme angestellt; ein Teil der Fll. wurde sofort nach der Bereitung, ein zweiter nach dem Aufbewahren im Dunkeln, ein dritter nach fünftägiger Einw. von zerstreutem Licht und ein vierter nach ebensolanger direkter Belichtung untersucht. Als Testkörper dienten 2%ige Lsgg. von Rohrzucker, α-Methylglucosid, Milchzucker, Amygdalin, sowie frische Milch (für Lab) und Fibrin (für Pepsin und Trypsin). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3811—14. 23/9. [9/9.] 1901. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

O. Laxa, *Über die Spaltung des Butterfettes durch Mikroorganismen.* In der vorliegenden Arbeit sucht Vf. die Veränderungen des Butterfettes, welche in den durch Fermente gespaltenen Stoffen beobachtet wurden, durch die Eigenschaften einzelner Mikroorganismen zu erklären. Um die letzteren zu üppigem Wachstum zu bringen, wurde als Nährboden Käse gewählt, in welchem das Fett fein verteilt ist. Als Mikroorganismen wurde Milchsäure-, Caseïn peptonisierende Bakterien, Schimmelpilze und Saccharomyceten benutzt. Von den geprüften zwölf Mikroben wirkten auf das Butterfett die verwendeten Milchsäurebakterien und Tyrotrixarten nicht ein. Die übrigen Mikroben bewirkten Fettspaltung. Dieselbe wurde in höherem Maſse bei Oidium, Penicillium, Mucor, ferner auch bei dem Bac. fluoresc. liquefac. beobachtet, in geringerem Maſse bei der verwendeten Hefe und bei zwei aus Backsteinkäse gezüchteten Bacillen konstatiert. Die durch das Wachstum der Schimmelpilze aus den

Triglyceriden frei gewordenen Fettsäuren verdanken ihre Entstehung nicht der Spaltung des Eiweifsstoffes des Käses, sondern lediglich der Fettspaltung; denn während der Reifung des Käses, welcher aus möglichst fettfreiem Caseïn zubereitet worden ist, wurde keine Vermehrung des Fettes als Folge von chemischen Vorgängen in der Käsemasse beobachtet, sondern nur eine geringe Zunahme desselben infolge der synthetischen Thätigkeit der Schimmelpilzzellen (Oidium und Penicillium), welche fettartige Reservestoffe ablagerten. Die Fettspaltung ging nicht bei allen Glyceriden des Butterfettes gleichmäfsig vor sich und wurde hauptsächlich von zwei Umständen veranlafst. Einesteils steigt die Schädlichkeit der freigewordenen lösl. Fettsäuren gegenüber den Schimmelpilzen mit der steigenden Molekulargröfse, anderenteils werden die Glyceride der nichtlöslichen Fettsäuren, welche eine höhere Molekulargröfse besitzen, von den Schimmelpilzen leichter gespalten. Die freigewordenen flüchtigen Fettsäuren werden durch Schimmelpilze weiter zerlegt. Bac. fluoresc. liquefac. bewirkte die Spaltung der Glyceride der nichtflüchtigen und flüchtigen Fettsäuren, und ging der Vorgang bei der Spaltung der nichtflüchtigen SS. auf dieselbe Art vor sich wie bei den Schimmelpilzen. Die Ursache der Glyceridespaltung wurde beim Penicillium u. Mucor in der Ggw. von Enzymen gefunden, welche die Fähigkeit besitzen, sowohl das Monobutyrin, als auch das Butterfett zu spalten. Die Ggw. von Ammoniak liefs auf die Zerlegung der Glyceride der nichtflüchtigen SS. bei Zimmertemperatur keinen Einfluſs wahrnehmen. Zum Nachweis von Enzymen wurde ein Preſssaft aus den Mikroorganismen bereitet. (Arch. Hyg. **41**. 119—51. Hyg. Inst. [Prof. KABRHEL] Prag.) PROSKAUER.

F. W. J. Boekhout u. J. J. Ott de Vries, *Über die Reifung der Edamer Käse.* In ihrer früheren Arbeit hatten Vff. festgestellt, 1. dafs Erhitzen der Milch das Caseïn dermafsen umändert, dafs Reifung ausgeschlossen ist; 2. dafs, wenn auch die Reifungsorganismen in den Milchsäurefermenten gesucht werden müssen, jedenfalls nicht jedes beliebige Milchsäureferment fähig ist, die Reifung hervorzubringen; 3. dafs die Theorie von BABCOCK u. RUSSEL sich als unrichtig erwiesen hat, sonst hätten die Kontrollkäse reifsn müssen; 4. dafs, wenn auch die Theorie WEIGMANN's sich als richtig bewähren sollte, dieselbe so weit eingeschränkt werden mufs, dafs die für die Reifung notwendigen Mikroorganismen nach 14 Tagen noch am Leben sind, denn der als Impfmaterial gebrauchte Käse war 14 Tage alt. Diese Sätze beweisen die Vff. durch neue Versuche. Die Käsebakterien züchteten sie auf einer eigens zu diesem Zwecke bereiteten Käsegelatine. Sie erhielten stabförmige Bakterien, welche auf milchzuckerhaltigem Nährboden wuchsen und S., wahrscheinlich Milchsäure, bildeten. Diese stabförmigen Bakterien findet man während der ganzen Dauer der Reifung u. sogar in ziemlich altem Käse. Bei Verwendung von Molkengelatine kommt aus Käse eine ganz andere Bakterienflora zur Entw., deren Einfluſs auf die eigentliche Reifung ihrem Verhalten zufolge nur gering sein kann.

Gegen die Annahme, dafs Galaktase bei der Käsereifung beteiligt sei, wenden die Vff. ein, dafs die Einw. des Ä. bei der Darst. des Enzyms noch nicht bewiesen, und dafs der Gebrauch gekochter Milch zum Nachweis für die Abwesenheit der Galaktase nicht zulässig sei. Vff. konnten bei ihren Verss. nie auf das Bestehen von Galaktase schliefsen.

Mit den auf Käsegelatine erhaltenen, stabförmigen Bakterien sind einige Verss. durch Impfung in aseptischer Milch und daraus bereitetem Käse gemacht worden. Diese Versuche führten zu der Ansicht, dafs diese Milchsäurefermente, welche die Eigenschaft besitzen, ohne Milchzucker wachsen zu können, einen Hauptfaktor beim Reifen des Käses bilden. Weitere Untersuchungen darüber stellen Vff. noch an. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **7**. 817—32. 23/11. [April.] 1901. Bakter. Lab. d. landw. Vers.-Stat. Hoorn. Holland.) PROSKAUER.

Ed. von Freudenreich, *Über einige Versuche mit „Tyrogen" (Bacillus nobilis Adametz).* Die von L. ADAMETZ (Milch-Ztg. **29**. 753; C. **1901**. I. 193) mitgeteilten erfolgreichen Verss., mit Hilfe von Reinkulturen des Bacillus nobilis aus bakteriologisch schlechter Milch gut schmeckende und riechende Hartkäse von Emmerthaler Charakter herzustellen, veranlafsten den Vf. zu einer Nachprüfung der erwähnten Verss. Zunächst verfolgte Vf. die etwaige Vermehrung des Bacillus nobilis im Käse. Es wurde dazu sowohl gewöhnliche, als auch pasteurisierte Milch angewandt. Während in den aus letzterer dargestellten Käsen der Bacillus nobilis sich stark vermehrte, blieb seine Vermehrung aus, wenn die gewöhnlichen Milchbakterien vorhanden waren. Die Verss. machen es sehr unwahrscheinlich, dafs Tyrothrixbakterien, zu denen der Bacillus nobilis gehört, sich in nennneswerter Weise während der ersten Tage nach der Herst. der Käse entwickeln können. Man kann diese Verss. freilich noch nicht als abgeschlossen erachten, und deshalb beabsichtigt Vf., diese Frage noch weiter zu verfolgen.

Vf. schildert dann die Resultate, welche er bei Bereitung kleiner Versuchskäse mit Tyrogen, einem Handelspräparat, in welchem die Sporen von Bacillus nobilis enthalten sind, erzielt hatte. In 4 Verss., in welchen die Käse nach 5 Wochen, $2^1/_2$, 3 u. 4 Mon. untersucht wurden, war in keinem Falle hinsichtlich des Geschmackes ein Vorsprung des Tyrogenkäses vor dem Kontrollkäse zu beobachten gewesen; im Gegenteil waren die Tyrogenkäse einige Male bitter geworden. Diese Erscheinung ist wohl nicht auf den Bacillus nobilis zurückzuführen, da eine Entw. desselben sich überhaupt nicht nachweisen liefs, sondern vielmehr auch das Überhandnehmen des Mikrococcus lact. amari, der sich in den mit Kunstlab bereiteten Käsen leichter entwickeln konnte, als in den mit Naturlab hergestellten und daher an Milchsäurefermenten reicheren Kontrollkäsen. Auch scheint sich in den Tyrogenkäsen, wenigstens während der ersten Zeit, der sogenannte Bacillus 1 und Bacillus fluorescens liquefaciens bis zu einem gewissen Grade entwickelt zu haben. Dafs der Bacillus nobilis nicht die Ursache der B. von Zersetzungs-N des Caseïns sein konnte, zeigten die Verss. mit pasteurisierter Milch, bei welchen die Kontrollkäse stets mehr Zersetzungs-N enthielten. Schliefslich bewiesen die Verss., die nicht nur mit Tyrogen, sondern auch mit lebenskräftigen Kulturen von Bacillus nobilis ausgeführt wurden, dafs wir in dem ADAMETZ'schen Bacillus den Reifungserreger des Emmenthaler Käses noch nicht besitzen. Man kann von einer günstigen Wirkung des Tyrogens in der eingangs erwähnten Richtung daher nicht sprechen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **7**. 857—71. 7/12. 1901. Bakt. Lab. Schweiz. landw. Vers.-Stat. Bern.) PROSKAUER.

Seige, *Über die desinfizierende Wirkung der Alkoholdämpfe.* Aus den Verss. geht hervor, dafs die desinfizierende Wirkung der Alkoholdämpfe mit in hohem Mafse von dem Wassergehalt abhängig ist. Dieser Befund steht mit denjenigen anderer Untersuchungen im Einklang. Jedoch auch im günstigsten Falle erfolgte die Abtötung der Sporen durch diese Dämpfe nicht so schnell, wie durch strömenden Wasserdampf von 100°. Es wirkten Dämpfe mit einem Gehalt an Alkohol von 46—66% am energischsten, solche von 80% bis gegen 90% schon weniger, um dann in einer Konzentration von über 90% so gut wie ganz unwirksam zu werden, oder mit anderen Worten: die Desinfektionswirkung der gasförmigen Alkoholwassergemische nahm mit steigendem Alkoholgehalt ab, um sich schliefslich ganz zu verlieren. Für diesen Versuchsausfall könnte die Erklärung FRANK's und von BRUN's für die Wirkungsweise der Dämpfe herangezogen werden, nämlich dafs bei den hochwertigen Gemischen der Alkohol eine Schrumpfung der Sporenhülle bewirkt und deshalb die Abtötung erschwert, bei den geringwertigen das W. die Hülle erweicht u. das Eindringen der Dämpfe erleichtert. Ferner konnte die Beobachtung gemacht werden, dafs Sporen, welche vorher der Einw. von W. ausgesetzt waren, eher abge-

tötet wurden, als solche, die absolut trocken gehalten worden waren. Dagegen machte sich kein Unterschied bemerkbar, wenn man die zu prüfenden Sporen vor dem Vers. eine Zeitlang in Alkohol legte und dann trocknete, während man doch der Theorie nach erwarten sollte, dafs die dadurch bewirkte Schrumpfung der Sporenhülle eine erhöhte Widerstandsfähigkeit mit sich brachte. Aus diesen Gründen empfiehlt sich nicht die Anwendung der Alkoholdämpfe statt des Wasserdampfes zu Desinfektionszwecken in Industriezweigen, in denen der Infektion mit Milzbrand verdächtige Tiere verarbeitet werden. (Arbb. Kais. Ges.-A. 18. 362—69.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Stanislav Růžička, *Systematische Untersuchungen über die Angreifbarkeit des Bleies durch das Wasser.* Die vom Vf. zum Nachweis des Bleies, welches sich in der Fl. gel. oder suspendiert befand, benutzte Methode war die kolorimetrische. Die Resultate waren die folgenden: I. Einfache Lagg. anorg. Salze in dest. W. 1. Der Einfluſs der in W. gel. Salze auf die Gröſse des Bleiangriffes ist von der Basis des Salzes soviel wie unabhängig, es verhalten sich vielmehr alle untersuchten Basen (K_2O, Na_2O, CaO, MgO, $(NH_4)_2O$) völlig gleich. — 2. Der Einfluſs der in W. gel. Salze auf die Gröſse des Bleiangriffes wird durch die S. des betreffenden Salzes bedingt, und zwar wird der Bleiangriff durch salpetersaure Salze vergröſsert oder wenigstens — bei gewissen Konzentrationen — nicht behindert; durch die Chloride, Sulfate u. Carbonate wird die Gröſse des Bleiangriffes vermindert, und zwar in der angegebenen Reihenfolge in steigendem Maſse.

II. Kombinierte Salzlagg.: Das Carbonat, zur Lag. des Sulfats, Chlorids, Nitrats zugesetzt, hatte immer eine Herabsetzung des Bleiangriffes zur Folge, ebenso das Sulfat, zur Lag. des Chlorids, Nitrats zugesetzt. Zum Carbonat aber zugesetzt, hatte es keine Veränderung herbeigeführt. Das Chlorid zur Lag. des Sulfats, Nitrats zugesetzt, bewirkte ebenfalls eine Herabsetzung des Bleiangriffes, zur Carbonatlag. aber hinzugefügt, hat es in drei Vers. eine Erhöhung des Bleiangriffes hervorgerufen u. in einem vierten Vers. — bei dem das Carbonat bedeutend überwog — zeigte es keinen Einfluſs. Das Nitrat, zur Lag. des Carbonats, Sulfats, Chlorids zugesetzt, hat immer eine Erhöhung des Bleiangriffes hervorgerufen. Es ergiebt sich somit auch bei diesen kombinierten Lagg. dieselbe aufsteigende Serie — Nitrat, Chlorid, Sulfat, Carbonat — in bezug auf die Fähigkeit, den Bleiangriff zu beschränken, wie bei den einfachen Salzlagg.

III. Kommt Blei mit immer neuen Portionen einer Carbonatlag. in Berührung, so sinkt die Menge des an die Fl. abgegebenen Metalls.

IV. Bei stetiger Erneuerung der selbst unter freiem Luftzutritt stehenden und Nitrate enthaltenden Lag. sinkt die Menge des an dieselbe abgegebenen Metalls bis auf sehr geringe Werte, wenn eine genügende Menge von Carbonaten zugegen ist; wenn aber diese sinkt, so steigt sehr schnell die Menge des in die Fl. übergehenden Metalls.

V. Freie, in der Lag. enthaltene CO_2 bewirkt — der allgemein verbreiteten Anschauung ganz entgegengesetzt — eine meistens sogar recht bedeutende Verminderung des Bleiangriffes, und zwar auch dann, wenn sie im Überschuſs vorhanden ist (sowohl in dest. W. als auch in verschiedenen Salzlagg.).

VI. Durch die Anwesenheit org. Substanzen wird der Bleiangriff nicht allgemein erhöht (Macerationen von Grasblättern, Rettigblättern, Fischfleisch haben eine Erniedrigung, Macerationen von Torf eine Erhöhung hervorgerufen, und zwar sowohl im dest. W., als auch in Lagg. anorg. Salze).

VII. Als das mächtigste Mittel zur Hemmung des Bleiangriffes erschienen unter

den untersuchten Substanzen die Carbonate, die Kohlensäure (und der Grasblätteraufguſs). Endlich bestätigen die Unterss. die allgemein bekannte Thatsache, daſs bei Luftzutritt der Bleiangriff unter allen Umständen stark erhöht wird.

Der Bleiangriff durch W. läſst sich in der folgenden Weise erklären: In allen wss. Lsgg., ähnlich wie im bloſsen dest. W. (welches aber angeblich Luft, resp. Sauerstoff enthalten muſs), löst sich von der Oberfläche des Bleies Bleihydrat (Bleicarbonat?) in Form eines feinen Pulvers ab. Wenn auſser dem W. noch ein Salz zugegen ist, so verbindet sich die durch Dissociation frei gewordene S. mit den oberflächlichsten Teilchen des Bleistückes zum betreffenden Salze. Ist dieses Salz in W. l., so bleibt die Oberfläche des Bleistückes immer frei u. der Einw. der Lsg. zugänglich, so daſs sich eine bedeutende Menge jener Pulverteilchen ablösen kann; wenn das auf der Oberfläche des Bleies entstandene Salz aber unl. oder schwerl. ist, so bleibt es auf der Oberfläche in Form eines feinen Überzuges haften, welcher — vorausgesetzt, daſs die betreffende S. in genügender Menge vorhanden ist — die Metalloberfläche vor jener Einw. des W. schützt. Ähnliches kann auch von Lsgg. org. Substanzen als wahrscheinlich angenommen werden, denn auch bei diesen wurde in den Verss. dasselbe Verhältnis zwischen der Wenge des Sediments und des nachgewiesenen Bleies beobachtet. (Arch. Hyg. **41**. 23—45. Hyg. Inst. [Prof. Kabrhel.] Prag.) Prosk.

H. Wislicenus, *Zur Beurteilung von Rauchschäden. Entgegnung an H. Ost.* Vf. wendet sich gegen eine Kritik von Ost (Chem.-Ztg. **25**. 1027), der Vf.'s Vortrag durchaus miſsverstanden zu haben scheint. Hauptzwecke der Arbeiten war, zu entscheiden, ob sich das Ost'sche Verf., Absorption von Schwefelsäure durch aufgehängte barytgetränkte Zeuglappen auch zur Lsg. wichtiger anderer Fragen anwenden oder zu solchem Zweck verbessern lieſse. Der Vorwurf, Vf. hätte die Rauchgefahrklassen schematisch festgestellt, trifft durchaus nicht zu. Nicht die Fabrik als solche, sondern ihre chemischen Prozesse, einschlieſslich der Feuerung, als Ursache des Auftretens verschiedener typischer Abgase und die Konzentration dieser Abgase, sowie die Wirksamkeit etwaiger Kondensationsanlagen bestimmen die Rauchgefahrklasse (Chem.-Ztg. **25**. 112—13. 11/12. 1901.) Woy.

Tjaden, F. Koske u. M. Hertel, *Zur Frage der Erhitzung der Milch, mit besonderer Berücksichtigung der Molkereien.* Die wesentlichen Ergebnisse der Unterss. lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: 1. Bei den Verss. mit Lab genügt die sog. momentane Erhitzung der Milch selbst auf 98° (Temperatur des Aufwallens) nicht immer, die in der Milch vorhandenen Tuberkelbacillen abzutöten. — 2. Die Beschaffenheit der Milch hat bei dem Ausfall der Laboratoriumsverss. eine erhebliche, wenn nicht ausschlaggebende Bedeutung. — 3. Die bei den Laboratoriumsverss. gewonnenen Ergebnisse dürfen auf die mit den neueren Erhitzern arbeitenden Molkereien nicht ohne weiteres übertragen werden, weil hier die Erhitzung unter Bedingungen geschieht, welche die Abtötung der Krankheitskeime erleichtern. — 4. Für die in der Arbeit erwähnten App. (vgl. unten) genügt die Erhitzung der Milch im kontinuierlichen Betriebe auf 90°, um hinreichende Sicherheit zu geben, daſs die in der Milch vor der Erhitzung etwa vorhandenen Krankheitskeime unschädlich gemacht werden. — 5. Bei rascher Erhitzung auf 90° unter fortwährend starker Bewegung u. bei sofortiger tiefer Abkühlung werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Milch nicht in dem Maſse verändert, daſs eine weitere Ausnutzung in nennenswerter Weise erschwert ist. — 6. Die Technik ist z. Z. im stande, für den kontinuierlichen Betrieb Milcherhitzer herzustellen, welche bei geringen Betriebskosten den von seiten der Hygiene zu stellenden Anforderungen im allgemeinen genügen.

Die an einen Erhitzungsapparat zu stellenden Anforderungen sind folgende

1. hinreichende Leistungsfähigkeit, 2. gleichmäfsiges Arbeiten, 3. möglichst geringe Änderung der chemischen u. physikalischen Beschaffenheit der Milch, 4. Verbrauch von wenig Dampf, 5. leichte Reinigung, 6. nicht zu hoher Preis. Geprüft wurde der Bergedorfer Erhitzer, ein von der Firma AHLBORN in Hildesheim hergestellter Regenerativerhitzer, ferner der von der Maschinenfabrik LEFELDT & LENTSCH in Schöningen konstruierte Erhitzer „Mors“ und der KLEEMANN'sche Hochdruckerhitzer. (Arbb. Kais. Ges.-A. **18**. 219—354.) PROSKAUER.

Y. Kozai, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der natürlichen Milchgerinnung.* (Vgl. auch Z. Hyg. **31**. 337; C. **99**. II. 218.) In vorliegender Abhandlung beschäftigt sich Vf. mit der Natur der bei der freiwilligen Zers. der Milch gebildeten Stoffe, derjenigen der gebildeten Milchsäure und mit den in solcher Milch vorkommenden Milchsäurebakterien. Die Ergebnisse werden vom Vf. zu folgenden Sätzen zusammengefaſst: 1. Bei der natürlichen Milchgerinnung entwickeln sich neben Milchsäure auch Essigsäure u. Bernsteinsäure, jedoch stets nur in ganz geringen Mengen. 2. Von grofsem Einfluſs auf die Art der gebildeten SS. ist die Temperatur, bei der sich die Gärung vollzieht; bei Zimmerwärme entsteht fast ausschlieſslich Rechtsmilchsäure, bei Brütwärme dagegen inaktive Milchsäure und daneben noch A., Essigsäure und Bernsteinsäure. 3. Bei längerer Dauer des Prozesses u. der Aufbewahrung der geronnenen Milch tritt allmählich eine tiefergreifende Zers. sowohl der N-freien, als auch der N-haltigen Substanz ein. Dabei werden die ursprünglich gebildeten Gärungserzeugnisse, besonders die SS., nach u. nach verzehrt, und zwar scheint die Rechtsmilchsäure eher als die Linksmilchsäure der Zerstörung anheimzufallen. Die B. von Pepton geschieht häufig, und zwar bei Brütwärme schon zugleich mit der Gerinnung. Der weitere Abbau der Eiweiſsstoffe dagegen pflegt erst dann stattzufinden, wenn die entstehenden SS., besonders die Milchsäure, fast völlig zerstört worden sind. Es treten alsdann NH_3, Trimethylamin u. Bernsteinsäure auf. 4. Die Erreger der natürlichen Milchgerinnung stellen keine einheitliche Art dar, sondern gehören drei scharf voneinander geschiedenen Bakterienarten an, und zwar dem Bac. acidi paralactici, Bac. lactis acidi Leichmann, dem Bac. acidi laevolactici u. dem Micrococcus acidi paralactici liquefaciens, von denen der erste sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei Brütwärme, der zweite vorzugsweise und der dritte ausschlieſslich bei höheren Wärmegraden zur Wirksamkeit gelangt. Auch die Colibac. scheinen sich unter Umständen an dem Vorgange der Zers. in mehr oder weniger erheblichem Maſse zu beteiligen. 5. Der Bac. acidi laevolactici, von welchem verschiedene Varietäten in der Milch vorkommen, gehört zur Aërogenesgruppe. Dieser Mikroorganismus erzeugt aus dem Zucker im wesentlichen Linksmilchsäure, daneben aber auch geringe Mengen von A. u. eine mehr oder weniger ansehnliche Quantität von Essig- u. Bernsteinsäure. Über die gleiche Fähigkeit verfügen auch die in der Milch vorkommenden Bakterien aus der Coligruppe. (Z. Hyg. **38**. 386—410. Tokio Hyg. Inst. Halle a. S.) PROSKAUER.

A. Maurizio, *Einige Mehle und Brote aus Hungergegenden Rufslands.* Die untersuchten Proben stammen aus dem Inneren Rufslands aus den Jahren 1894—98. Ein Mehl bestand aus 30% Roggenkleie, 15% grob zerquetschten Haferkörnern und -mehl, 15—20% Kornradeschalen und -mehl, 30—35% sonstigen Unkräutern und Spreu, darunter Schalen von Buchweizen, Hanf, Hafer, Brassica nigra, Brassica Napus, Spergula arvensis. Ein zweites Mehl bestand aus 30—40% Weizenmehl- und kleie, Rest aus Holzstückchen u. Unkräutern, darunter Polygonum, Convolvulus u. Chenopodium album. Ein Brot mit 64% Asche bestand aus Thon und Mehl, drei andere aus Wurzeln einer Schilfsorte, ein weiteres zur Hälfte aus Kornrade. Als Nachschrift giebt **A. Bömer** die Zus. von 10 Mehlen u. Broten aus Hungergegenden

Rufslands nach Analysen von J. Bettels u. A. Olig. Von den Bestandteilen sind zu nennen: Eichenmehl- und -schalen, Buchweizen, Mais und viel Chenopodium. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 1017—20. 15/11. [Juli.] 1901. Schweiz. agrikulturchem. Anstalt in Zürich.) Woy.

Richard Kissling, *Über Cigarren mit gebundenem Nikotin.* In einem auf der diesjährigen Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte gehaltenen Vortrag: „Zur Prophylaxis des Coffeïnismus und Nikotinismus", empfiehlt Sanitätsrat Fürst die nach dem Gerold'schen Verf. mit Gerbstoff und Origanumextrakt präparierten Cigarren als ungiftig. Thoms hat (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**. 19; C. **1900**. I. 8. 26) gefunden, dafs beim Verglimmen der nach Gerold's Verf. hergestellten Patentcigarren die gleiche Menge Nikotin in den Rauch übergeht, wie aus einer den gleichen Nikotingehalt besitzenden, gewöhnlichen Cigarre. Der Vers., das Nikotin durch Bindung an nichtflüchtige Substanzen beim Verglimmen des Tabaks vor dem Verdampfen u. dem Übertritt in den Rauch zu schützen, ist ebenso aussichtslos, wie das Bestreben, durch Einfügen entsprechender Vorrichtungen in die Cigarre selbst oder in das Mundstück das in den Rauch übergegangene Nikotin zu absorbieren. (Chem.-Ztg. **25**. 1112. 11/12. 1901.) Woy.

Adolf Beythien, *Bericht über die Thätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1900* (vgl. C. **1900**. II. 985). Untersucht wurden 3819 Proben, davon 884 = 23% beanstandet. Das alkoholfreie Getränk *Methon* ist in der Hauptsache eine mit CO_2 unter Druck gesättigte Invertzuckerlsg., D. 1,0223, u. enthielt 0,08% A., 6,02% Extrakt, 0,04% Mineralstoffe, 0,09% S., 4,57% Invertzucker, 0,04% Eiweifsstoffe. Polarisation —2,8°. Von 407 *Butter*proben waren 6 mit fremden Fetten versetzt, 5 als Butter verkaufte reine Margarine. Von 151 *Branntweinen* waren 8 mit paprika- oder pfefferhaltigen Auszügen versetzt. Die Unsitte, *Hackfleisch* mit Sulfiten zu versetzen, scheint in Dresden infolge strenger Mafsregeln völlig beseitigt zu sein. Von 19 wegen Verdachtes künstlicher Färbung eingelieferten *Würsten* waren 4 gefärbt, von 67 anderen Proben Wurst waren 43 mit Stärke verfälscht. Ein *Himbeerlimonaden*sirup war ein völliges Kunstprod., und zwar ein mit Essenz parfümierter, rotgefärbter 50%iger Zuckersirup. Von 61 *Honig*proben waren 4 durch Zusätze von 30—70% Stärkesirup grob verfälscht. Von 2209 *Milch*proben waren 593 Proben = 26,8% zu beanstanden. Das System der Milchkontrolle brachte der Stadtkasse an Strafen u. Untersuchungsgebühren 12 835 Mark ein. Unter der Bezeichnung „*Vegetaline*" und „*Myrolin*" verkaufte Speisefette waren reines Kokosfett. „*Cottonsuet*", ein aus Amerika eingeführtes Fett von gelber Farbe und butterartiger Konsistenz, Jodzahl 91,1, war abgepreftes Baumwollstearin mit 5% Rindertalg. Gebrauchsgegenstände von gesetzwidriger Beschaffenheit werden kaum mehr im Verkehr angetroffen. Eine als *Bleiweifs* verkaufte Probe bestand aus 69% Schwerspat, 19% Zinksulfid und 12% Gips. Reine *Hanfgarn*probe schien mit Jute verfälscht, da sie mit Salpetersäure braun, mit Phloroglucin und HCl rot werdende, mit Jod und Schwefelsäure farblos bleibende Fasern enthielt. Die mikroskopische Unters. bewies jedoch ihre Reinheit. Die fraglichen Fasern waren ältere, nahe an der Wurzel befindliche Teile der Hanfpflanze gewesen. Der *Harn* eines durch Arsenvergiftung Gestorbenen enthielt 0,0011% As_2O_3. (Juni 1901. Dresden. Vom Vf. eingesandt.) Woy.

V. Mainsbrecq, *Fälschung von Pfeffer.* Ein neues Fälschungsmittel ist Leinkuchenmehl, welches sich nur mikroskopisch nachweisen läfst. (Bull. de l'association belge des Chimistes **15**. 335—36. August-September [19/6.] 1901. Brüssel.) Woy.

Eduard Spaeth, *Der Nachweis künstlicher Färbung in Würsten.* Die vom Vf.

(Pharm. Centr.-H. **38**. 884; C. **98**. I. 350) als Vorprobe empfohlene Methode, Ausziehen des Farbstoffs mit einer 5%ig. Natriumsalicylatlsg., hat sich bisher sehr gut bewährt. Man giebt die zerkleinerte Wurst in Vf.'s Extraktionsgläschen (Z. f. angew. Chem. **1893**. 513; C. **93**. II. 892), trocknet in einer Porzellanschale 1—2 Stunden bei 100°, extrahiert dann im SOXHLET-Apparat durch PAe., verjagt die Reste des letzteren durch Erwärmen des Gläschens, erwärmt die M. dann im Wasserbade mit 5%ig. wss. Natriumsalicylatlsg., gießt die Farblsg. ab und fixiert den Farbstoff nach Ansäuern mit Schwefelsäure auf Wolle, wobei ein Entfernen der Salicylsäure ganz unnötig ist. Auch zum Nachweise einer künstlichen Färbung von Teigwaren ist Natriumsalicylat vorzüglich brauchbar. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 1020—23. 15/11. 1901.) WOY.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Traube, *Über künstliche Darstellung von Mineralien durch Sublimation.* Viele krystallisierte Hochofenprodd. und auch Mineralien sind zweifellos durch Verflüchtigung entstanden. Wenn diese B. nicht immer künstlich nachgeahmt werden kann, so liegt das wohl daran, daſs die Kpp. der meisten anorganischen Verbb. sehr hoch liegen, u. der oxydierende Einfluſs der Luft oder der reduzierende der Flammengase bei so hohen Temperaturen schwer verhindert werden kann. Herabgesetzt kann der Kp. dadurch werden, daſs man die betreffende Substanz mit einer bei niedrigerer Temperatur sublimierenden Verb. erhitzt. So ist Borsäure für sich allein erst in sehr hoher Temperatur flüchtig, mit Wasserdampf aber sehr leicht sublimierbar. Entsprechende Verhältnisse dürften bei den Hochofenprodd. u. bei natürlichen Mineralien geherrscht haben. Als Vf. nach der von MANROSS (J. pr. Chem. **26**. 128) für den Scheelit angegebenen Methode Cerwolframat mit einem Gemenge von KCl u. NaCl auf ca. 1400° C. erhitzte, wobei die Cerverbb. stark verdampften, verflüchtigte sich auch das Wolframat teilweise u. bildete auf dem Tiegeldeckel schöne Krystalle. Auf Grund dieser Beobachtung wurden noch andere Körper auf ihre Flüchtigkeit in NaCl-Dämpfen geprüft und dazu der von TIMME erfundene elektrische Ofen benutzt. Folgende Verbb. verflüchtigten sich bei ca. 1400° teilweise u. bildeten alsdann lebhaft glänzende Kryställchen auf dem Tiegeldeckel: Wolframsaures u. molybdänsaures Cer, Didym, Lanthan, Calcium, Blei, ferner Bariumsulfat, sowie Mischungen dieser Salze. Diese günstigen Resultate müssen zu weiteren Verss. ermutigen u. dürften z. B. das Auftreten des Scheelits in der Mineralassociation der Zinnerzlagerstätten erklären. Auffallend war bei den Verss. die wechselnde Farbe der Verbb., die jedenfalls durch Reduktion eines Teils der Wolfram-, resp. Molybdänsäure zu niedrigeren Oxyden bewirkt wurde. (Centralblatt f. Mineralogie etc. **1901**. 679—83.) HAZARD.

F. Slavík, *Über die roten Zoisite aus Mähren.* Das von Borovina, wo das Třebičer Granitmassiv an Gneiſse grenzt, stammende Material bildet Streifen und dünne Schichten von himbeer- bis fast violettroter Farbe u. hat D. 3,36. Vom Zoisit anderer Fundorte finden insofern Abweichungen statt, als die Auslöschung nicht parallel zur Längsrichtung eintritt, und die meisten Individuen verzwillingt sind. Vollkommen optisch normal u. nicht verzwillingt sind nur die kleinen Kryställchen. Zus. nach KOVAŘ:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
38,91	29,38	4,46	0,17	25,18	0,44	2,06	100,60.

Vom Kalkstein ist der Zoisit durch Malakolith- und Phlogopitlagen getrennt. Die weitere Association von Forsterit, Titanit u. Skapolith spricht für kontaktmetamorphe Entstehung des Zoisits. (Centralblatt für Mineralogie etc. **1901**. 686—90.) HAZARD.

F. Slavík, *Über die wahrscheinliche Identität von Lussatit und Tridymit.* Bei Bojanovice werden im Bereich einer Serpentinmasse Knollen mit nierenförmiger Oberfläche, bedeckt von Chlorit und Carbonaten, ausgeackert, die licht graugrün gefärbt, kantendurchscheinend, makroskopisch dicht, von Quarzadern u. Serpentinzersetzungsprodd. durchzogen sind. Vorwaltender Gemengteil ist Lussatit in welligen Streifen, welche aus quergestellten Fasern bestehen, das übrige sind Quarskörnchen und Opalreste. Optisch herrscht, wenn die Längsrichtung der Lussatitfasern mit der Vertikalaxe des Tridymits verglichen wird, gute Übereinstimmung zwischen beiden. Dasselbe gilt für die von Kovář ermittelte Zus.:

SiO_2	Al_2O_3 + Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
92,60	3,36	Sp.	0,47	1,13	2,62	100,18.

Der Lussatit ist also wasserfreie Kieselsäure, in konz. KOH gehen in 24 Stdn. bloſs 2,40 (bezw. 2,29)% SiO_2 in Lsg., dagegen löste sd. Natriumcarbonat in 48 Stdn. 57,46% SiO_2, was für den Tridymit gegenüber anderen SiO_2-Modifikationen charakteristisch ist. Wahrscheinlich ist also der Lussatit faseriger Tridymit. (Centralblatt für Mineralogie etc. **1901**. 690—92.) Hazard.

P. Hoffmann, *Weitere Untersuchungen über die Moorerde von Bad Sülze.* Durch regelmäſsiges Umschaufeln der auf Holz liegenden M. gelang es, die Moorerde so zur Verwitterung zu bringen, daſs von 100 Teilen aus der oberen Partie 0,379, aus der unteren Partie 0,164 Teile Eisen in die wss. Lsg. übergingen (Schwefeleisen zu Eisensulfat). Scheidet man die Gunsendorfer Moorerde mit 9,40 derartigen Teilen als zu stark aus, so nimmt Sülze die vierte Stelle ein (Marienbad 5,72, Franzensbad 3,60, Pyrmont 1,15, Pyrmont [unverwittert] 0,40) und rangiert über Elster u. a. Von freien SS. finden sich Gerbsäure, Ameisensäure u. Salzsäure in minimalen Mengen, salpetrige S. und Schwefelsäure in ungleich gröſseren. Nach alledem entspricht die Moorerde von Sülze bei richtiger Aufschlieſsung den an ein zu Badezwecken verwendbares Moor zu stellenden Anforderungen. (Balneologische Centralzeitung **1901**. Nr. 44. Sep. v. Vf.) Etzold.

Analytische Chemie.

Watson Smith, *Ein neues Glycerid: Glycerinphtalat.* In der Absicht, einen Farbstoff vom Typus des Fluoresceïns darzustellen, in welchem aber der Resorcinrest durch ein aliphatisches Radikal vertreten sein sollte, hat Vf. Phtalsäureanhydrid auf Glycerin einwirken lassen. Hierbei entsteht jedoch kein Analogon des Fluoresceïns, sondern der Phtalsäureester des Glycerins, $(C_3H_5)_2[C_6H_4(CO_2)_2]_3$, glasartige M., die sich beim Erhitzen ohne scharfen F. zersetzt, unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur in k. Aceton etwas l. Ein Gemisch des Glycerids mit Glycerin läſst sich wie Siegellack verwenden, das Glycerid selbst ist als Kitt für Glas- und Thongeschirr zu benutzen. Mit rauchender H_2SO_4 liefert die Verb. anscheinend ein festes und ein flüssiges Sulfoderivat. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1075—76. 30/11. [4/11.*] 1901.) Henle.

Herm. Thiele u. **Hans Deckert**, *Zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung mit Eisen.* Durch vergleichende Verss. mit Oxalsäure, verschiedenen Eisensorten, wie Klaviersaitendraht, Blumendraht u. einem für Titerstellungen besonders hergestellten „chemisch reinen Eisen“ des Handels stellen Vff. fest, daſs die Fehler bei den unter der eben erwähnten Bezeichnung in den Handel gebrachten Eisensorten manchmal noch gröſser sind, als bei Blumendraht oder Klaviersaitendraht. Nimmt man das Eisen zu 99,6% an, so können Fehler bis zu fast 1%, nimmt man es zu 99,8% an, Fehler bis zu fast 0,8% begangen werden. Erhitzt man nicht bis

zum Sieden, so werden die maximalen Fehler noch etwa um 0,1% erhöht. Recht gute und für praktische Zwecke vollkommen genügende Übereinstimmung gaben die Oxalsäuretitrationen, obwohl die Präparate zu verschiedenen Zeiten und durch verschiedene Personen hergestellt wurden. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1233—34. 3/12. 1901. Dresden. Chem. Lab. von Dr. H. THIELE.) WOY.

W. Appelius, *Zur Härtebestimmung des Wassers.* Nach dem Verf. von HEHNER Titration des W. mit HCl, Methylorange als Indikator, wird zwar die temporäre Härte sehr genau angegeben. Dagegen eignet sich dasselbe nicht zur Bestimmung der bleibenden Härte, welche nach ihm zu niedrig angezeigt wird. Das Verf. von CLARK ist daher empfehlenswerter. (Bulletin de l'association belge des Chimistes 15. 322—25. 1901. Lab. d. deutsch. Versuchsanst. f. Lederindustrie zu Freiburg i. S.) WOY.

William Ramsay und **Ida Homfray**, *Kolorimetrische Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.* Zur raschen u. bequemen Bestimmung des in W. gel. Sauerstoffs, was für die Beurteilung von Trinkwasser, Flufswasser und von Abwässern von Bedeutung ist, empfehlen die Vff. die Benutzung eines Kolorimeters. Das zu untersuchende W. wird mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlsg. versetzt und die durch den O des W. hervorgerufene Blaufärbung verglichen mit der Färbung, welche mit Luft gesättigtes destilliertes W. unter gleichen Versuchsbedingungen erleidet. Wenn das zu prüfende W. stark kalkhaltig ist, empfiehlt sich der Zusatz von 2—3 ccm einer gesättigten NH_4Cl-Lsg.; ist das zu untersuchende W. gelb gefärbt, so erteilt man zweckmäßig auch dem zum Vergleich dienenden destillierten W. durch einige Tropfen einer alkal. Lsg. von Paranitrophenol eine gelbe Farbe. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1071—75. 30/11. [4/11.*] 1901.) HENLE.

J. Paessler u. **H. Sluyter**, *Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure in Leder.* Hierzu sind Methoden ausgearbeitet worden von BALLAND u. MALJEAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 913; C. **95**. I. 188 u. 1045) von JEAN (Rev. intern. falsific. 8. 188; C. **95**. II. 421) von PROCTER und SEARLE (Leather Trades Rev. **1901**). Letztere verfahren nach dem von HEHNER zum Nachweis freier Schwefelsäure in Essig benutzten Prinzip. In einer Platinschale verascht man ca. 3 g Leder mit etwa 20 ccm $^1/_{10}$ n. Sodalsg., kocht dann mit einem Überschufs $^1/_{10}$ n. HCl und titriert, Methylorange als Indikator, mit $^1/_{10}$ n. Sodalsg. zurück. Die Differenz des Verbrauches bei der n. Lsg. wird als Schwefelsäure berechnet. Um diese Methode noch genauer zu gestalten, ist die Alkalität, welche die gleiche Menge Leder beim Veraschen für sich giebt, in Anrechnung zu bringen. Vff. haben durch besondere Verss. ermittelt, dafs diese Korrektur nicht vernachlässigt werden darf. Gleichwohl ist diese Methode nicht verwendbar, da Vff. bei Leder, welches nicht mit Schwefelsäure behandelt worden ist, negative Werte erhielten, somit bei Ggw. von freier Schwefelsäure deren Gehalt zu niedrig gefunden wird. Eine Erklärung hierfür finden Vff. nicht.

Bei der Methode von BALLAND u. MALJEAN wird der natürliche Schwefelgehalt des Leders, 0,2—0,3%, in der Trockensubstanz, nicht berücksichtigt. Zur Beseitigung dieses Fehlers schlagen Vff. vor, als Ergebnis ihrer Verss. 0,14% SO_3 in Abzug zu bringen. Diese Methode ist alsdann brauchbar, wenn es sich nicht direkt nur um Feststellung geringster Mengen von freier SO_3 handelt. Sind aber Sulfate von Al, Fe, Cr mit anwesend, welche beim Glühen ihre Schwefelsäure abgeben, so mufs man einmal so lange glühen, bis dies der Fall ist, ferner die ermittelte freie Schwefelsäure noch um so viel erniedrigen, als diese Sulfate Schwefelsäure in Form neutraler Salze enthalten, wozu eine besondere Bestimmung von Fe_2O_3, Al_2O_3 u. Cr_2O_3 nötig wird. Die Methode liefse sich in gleicher Weise zur Bestimmung freier HCl an-

wenden. Die Methode von JEAN beachtet nicht die Fähigkeit von Leder, freie Säuren so fest zurückzuhalten, daſs sie durch keine Lösungsmittel vollständig entfernt werden können, sie liefert thatsächlich viel zu niedrige Werte.

Die Methode von SCHROEDER zieht Schwefelsäure und Sulfate aus dem Leder durch Digerieren mit 1%ig. HCl aus und dient nur zum Nachweis, ob dies Leder überhaupt mit Schwefelsäure behandelt worden ist. Durch einen Vers. haben Vff. sich davon überzeugt, daſs hierbei thatsächlich der gröſste Teil vorhandener freier Schwefelsäure in Lsg. geht, aber hierzu die Ggw. verd. HCl durchaus nötig ist, da z. B. bei Anwendung nur von destilliertem W. ganz erheblich weniger Schwefelsäure in Lsg. ging. (Bulletin de l'association belge des Chimistes 15. 313—21. August-September 1901. Lab. d. deutsch. Versuchsanst. f. Lederindustrie zu Freiburg i. S.)

WOY.

Arthur Rosenheim u. **Ernst Huldschinsky**, *Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Zink.* Wie die Vff. vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2050; C. 1901. II. 444) mitteilten, ermöglicht die Löslichkeit des komplexen Kobaltoammoniumrhodanids in Ä.-Amylalkohol eine schnelle u. genaue Trennung des Co vom Nickel. — Löst man Zinkcarbonat in 10%iger Rhodanwasserstoffsäure, fügt 2 Mol.-Gew. Ammoniumrhodanid hinzu u. läſst über Schwefelsäure eindunsten, so krystallisiert das *Ammoniumzinkrhodanid*, $(NH_4)_2Zn(SCN)_4 + 4H_2O$, in Nadeln aus; die in Aceton, AA., Ä, Amylalkohol + Ä. ll. Substanz ist, wie das Co-Salz, komplexer Natur. Eine Kobalt-Zink-Trennung war auf dem angegebenen Wege deshalb nicht möglich; die technisch viel wichtigere *Trennung des Zinks vom Nickel* ist dagegen leicht wie folgt ausführbar: Die zur Trockne verdampften Zink-Nickelsgg. wurden mit 12 g Ammoniumrhodanid vermischt, in höchstens 50 ccm W. aufgenommen und im ROTHE'schen App. mit Amylalkohol + Ä. (1 : 25) ausgeschüttelt. Das Zink wurde hierdurch herausgel., das Lösungsmittel dann abdestilliert, der Rückstand in wenig Salzsäure aufgenommen, das Zink in einer Porzellanschale [Glasgefäſse sind hier nicht anwendbar, da nach dem Kochen der alkal. Fl. das $ZnCO_3$ zu fest an den Wänden haftet] als Carbonat gefällt u. schlieſslich als ZnO zur Wägung gebracht. — Die wss. Nickelsalzlsg. wurde eingedampft, das Ammoniumrhodanid durch Glühen zerstört, der Rückstand in verd. Salpetersäure gel. und das Ni elektrolytisch bestimmt. Die erhaltenen Zahlen waren für alle Mengenverhältnisse zwischen Ni und Zn sehr genau. — Bei der *Analyse von Nickellegierungen* entfernt man das Cu durch H_2S, befreit das Filtrat durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure von HNO_3 und verfährt dann wie oben. Etwa vorhandenes Eisen geht

		Cu	Zn	Ni	Co
Argentan I.	H_2S-Methode . . .	64,98	20,68	14,40	—
	Ausschüttelung . .	64,95	20,72, 20,76	14,36, 14,45	—
Argentan II.	H_2S-Methode . . .	64,59	17,80	17,34	—
	Ausschüttelung . .	64,63	17,99, 17,90	17,21, 17,25	—
Argentan III.	H_2S-Methode . . .	64,17	17,89, 17,92	17,73, 17,67	0,40
	Ausschüttelung . .	64,22	18,05, 17,96	17,63, 17,69	0,36
Nickelin,	H_2S-Methode . . .	55,16	20,63	24,30	—
	Ausschüttelung . .	55,10	20,56, 20,62	24,47, 24,44	—

mit intensiv roter Farbe mit in das Amylalkoholäthergemisch über. Enthält die auszuschüttelnde Fl. geringe Mengen Säure, so stumpft man letztere durch Zusatz einiger Tropfen 2%iger Sodalösung ab, weil sonst eine scharfe Grenze der beiden Schichten nicht zu erkennen ist. — Enthalten die Legierungen — was übrigens ziemlich selten ist — erheblichere Mengen Kobalt, so bleibt dieses bei dem Zink u. verrät sich durch Grünfärbung des geglühten Zinkoxyds. Zu seiner Bestimmung l. man das geglühte und gewogene ZnO in Salzsäure, versetzt mit Na-Acetat u. trägt

in KNO_3-Lsg. ein. — Beleganalysen s. obige Tabelle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3913—16. 7/12. [21/11.] 1901. Wissenschaftl.-chem. Lab. Berlin N.) STELZNER.

Rudolf Fieber, *Bestimmung des Wolframs in Wolframstahl.* Vf. löst 5 g des in Spanform vorhandenen Stahls in konz. HCl auf, kocht die Lsg., filtriert, schliefst den Nd. mit Kaliumnatriumcarbonat auf, giebt die wss. Lsg. der Schmelze zum Filtrat zu, dampft in Porsellanschale zur Trockne, erhitzt auf 120°, nimmt mit HCl auf und kocht in einem Becherglas 3 Stunden lang. Man verd. die Fl. nur so weit, dafs das Filter nicht reifst, filtriert, kocht das Filtrat nochmals 3 Stunden u. filtriert durch das gleiche Filter. Filter u. Nd. werden verascht, mit Carbonatgemisch aufgeschlossen, in k. W. gel., filtriert, das Filtrat durch HNO_3 genau neutralisiert, die CO_2 verjagt und das Wolfram als wolframsaures Quecksilberoxydul mit Quecksilberoxydulnitrat gefällt. Hat man den mit stark verd. möglichst h. Quecksilberoxydulnitratlsg. gewaschenen Nd. geglüht, so befreit man ihn durch Abrauchen mit Flufssäure von der anhaftenden Kieselsäure. (Chem.-Ztg. **25**. 1083. 4/12. 1901.) WOY.

Richard Zsigmondy, *Die hochrote Goldlösung als Reagens auf Kolloide.* Bei Zusatz von Neutralsalzen, Basen oder Säuren zur rot gefärbten Lsg. kolloidalen Goldes tritt bekanntlich fast momentan ein Farbenumschlag ein, die Fl. wird blau, bezw. schwarzviolett. Wenn man der Goldlsg. vor dem Salzzusatz eine ganz geringe Menge einer der im folgenden als wirksame Kolloide bezeichneten Substanzen, z. B. Leim, Eiweifs u. dergl., hinzufügt, so tritt kein Farbenumschlag ein, die rote Farbe des Goldes bleibt bestehen, selbst bei Zusatz bedeutender Mengen Kochsalz. Nach ihrem Verhalten gegen die Goldlsg. läfst sich eine Einteilung der Kolloide in Klassen verschiedener Wirksamkeit durchführen. Von der 1. Klasse, den wirksamsten Kolloiden: Leim, Gelatine, Casein, Hausenblase, genügen 0,005—0,1 mg, um den Farbenumschlag von 10 ccm Goldlsg. von 0,0056% in violett oder blau nach Zusatz von 1 ccm Kochsalzlsg. zu verhindern. Von der 2. Klasse: Gummi arabicum, Albumin aus Eiern, Traganth, Carrageen, sind 0,1—10 mg zur Verhinderung des Farbenumschlags nötig. Von der 3. Klasse: Dextrin, Kartoffelstärke, Stearin, oleïnsaures Natrium, kolloidale Zinnsäure, sind 10—500 mg hierzu erforderlich, während der Zusatz von Kolloiden der 4. Klasse den Farbenumschlag der Goldlsg. überhaupt nicht verhindert. Hierher gehören kolloidale Kieselsäure, Wasserglas, der Schleim, welchen Quittenkerne an k. W. abgeben. Die meisten kolloidalen Lsgg. verändern durch längeres Aufbewahren sich derart, dafs ihre Wirksamkeit sehr stark zurückgeht.

Vf. schlägt vor, das Verhalten eines Kolloids gegen die Goldlsg. zahlenmäfsig durch Aufstellung einer Goldzahl zum Ausdruck zu bringen, und bezeichnet als Goldzahl diejenige Anzahl von Milligrammen Kolloid, welche eben nicht mehr ausreicht, um 10 ccm einer gut bereiteten, hochroten Goldlsg. vor dem sofortigen oder kurze Zeit nach Zusatz von 1 ccm Kochsalzlsg. eintretenden Farbenumschlag in violett oder dessen Nüancen zu bewahren.

Zur Herst. der hochroten Goldlsg. erhitzt man 120 ccm W., welches durch Dest. von gewöhnlichem destillierten W. unter Anwendung eines Silberkühlers hergestellt und in einem Kolben aus Jenaer Gerätglas aufgefangen wurde, in einem Jenaer Becherglas von 300—500 ccm zum Kochen, fügt während des Erwärmens 2,5 ccm einer Lsg. von 6 g Goldchlorid-Chlorwasserstoffkrystallen in 1 Liter dest. W., sowie 3—3,5 ccm einer 0,18-normalen Lsg. von reinstem Kaliumcarbonat hinzu und gleich nach dem Aufkochen unter lebhaftem Schwenken ziemlich schnell, aber partienweise, 3—5 ccm von 0,3 ccm käuflichen Formols in 100 ccm W. Alle Flll., die zur Herst. der Goldlsgg. dienen, lassen sich unverändert aufbewahren. Das fertige Reagens dagegen verändert sich durch längeres Stehen und ist dann ohne vorherige Prüfung nicht mehr zu gebrauchen. Als Kochsalzlsg. dient eine Lsg. von 100 g NaCl in

900 g W. Da die Verdünnung der Kolloidlsg. einen beträchtlichen Einfluſs auf den Farbenumschlag ausübt, sind die Kolloidlsgg. so zu verdünnen, daſs stets einige Zehntel Kubikzentimeter diejenige Kolloidmenge enthalten, welche zur Bestimmung der Goldzahl erforderlich ist.

Vf. bespricht die praktischen Anwendungen, welche die Bestimmung der Goldzahl zur Charakterisierung von Kolloiden, Nachweis von Qualitätsunterschieden und Fälschungen, Ermittelung des ungefähren Gehalts einer Lsg. von Kolloiden finden kann. (Z. anal. Ch. **40**. 697—719. November [August] 1901. Jena.) Woy.

A. Steinmann, *Zur Ausführung der Halphen'schen Reaktion.* Führt man die Halphen'sche Rk. in der üblichen Weise aus, so belästigen die entweichenden CS_2-Dämpfe, oder bei Anwendung eines Rückfluſskühlers wird durch Herabsetzung des Kp. die Rk. sehr verzögert. Vf. schlägt deshalb vor, die Rk. in einem Druckfläschchen vorzunehmen, sie tritt hierbei sehr schnell und noch empfindlicher ein. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **39**. 560—62. 7/12. [November] 1901. Genf. Kantonal-Labor.) Woy.

J. Habermann u. A. Oesterreicher, *Beitrag zur Prüfung weingeistiger Flüssigkeiten auf Methylalkohol.* Habermann hatte (Z. anal. Ch. **27**. 663) die Methode von Cazeneuve und Cotton (Bull. Soc. Chim. Paris **35**. 102) etwas modifiziert, so daſs sie auch dann anwendbar war, wenn der Weingeist oder Branntwein neben Methylalkohol äth. Öle oder Extraktivstoffe, wie z. B. Zucker u. Ähnliches, enthält. Nach den Beobachtungen der Vff. geht die Entfärbung des $KMnO_4$ durch Methylalkohol bei Zusatz von KOH noch charakteristischer vor sich. Versetzt man die zu prüfende Fl., wenn sie ausschlieſslich W., Äthyl- u. Methylalkohol enthält, mit zwei Tropfen KOH gewöhnlicher Konzentration und nach dem Umschwenken mit ein oder zwei Tropfen etwa $^1/_{10}$n. Kaliumpermanganatlösung und schüttelt die Fl. rasch durch, so erfolgt der Umschlag bei methylalkoholhaltigen, weingeistigen Fll. bis zu Gelb längstens innerhalb einer Minute, und zwar so, daſs der Übergang in violett u. blau gar nicht, in grün im günstigsten Falle nur durch ganz kurze Zeit wahrgenommen werden kann, während bei Abwesenheit von Methylalkohol der Farbübergang erst nach mehr als 5 Min. in braungelb erfolgt, und das Grüne stets mehrere Minuten vorhält. Ist weniger als 5 % Methylalkohol vorhanden, so muſs man ihn durch fraktionierte Dest. anreichern. Auch chemisch reiner Methylalkohol wirkt ebenso reduzierend, so daſs die Reduktion nicht nur seinen Verunreinigungen zugeschrieben werden kann. (Z. anal. Ch. **40**. 721—24. Nov. 1901. Lab. für allgem. und analyt. Chemie an der techn. Hochschule in Brünn.) Woy.

F. K. Kleine, *Über die Resorption von Chininsalzen.* Aus dieser Arbeit möge hier die Methode wiedergegeben werden, deren sich Vf. für seine Unters. zum Nachweise des Chinins bediente. Nachdem der Harn mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert war, wurde er mit einem Überschuſs von fester Pikrinsäure versetzt, einen Tag stehen gelassen, u. der Nd. auf einem gehärteten Filter gesammelt. Wenn das Filtrat nicht klar ablief, wurde die Fl. mit einer Spur Hühnereiweiſs geklärt. Der Nd. mit dem Filter wurde in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 50 ccm 3%iger Kalilauge übergossen, eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten in einem Schüttelapp. zwei Stunden lang mit 60 ccm Chlf. digeriert. Nach dem Absetzen der Chloroformschicht in einem Scheidetrichter wurde die erstere durch ein trockenes Filter in ein Wägegläschen mit langem Halse hineinfiltriert, das Lösungsmittel verjagt, der Rückstand bei 120° getrocknet u. dann gewogen. Letzterer schm. bei 160° u. sah meist mehr oder weniger bräunlich aus. Das wiedergewonnene Chinin war zwar demnach nicht ganz rein, jedoch fiel die Menge der färbenden Stoffe, wie Kontrollverss. darthaten, für die Resultate nicht ins Gewicht. Die be-

schriebene Methode hat den großen Vorzug, daß man bequem 12 u. mehr Analysen neben einander machen kann. Die Genauigkeit der Analysen ist für die lediglich praktischen Ziele, die erstrebt wurden, ausreichend, denn der Versuchsfehler beträgt 1—2%. Verschiedene Bestimmungen, bei denen man zu 200 ccm dunkel gefärbtem Urin eine gewogene Menge (etwa 0,1 g) eines Chininsalzes hinzusetzte, führten zu diesem Schlusse.

Die Ausscheidung des Chinins wurde nach diesem Verf. bei dreierlei Anwendungsweisen unters., und zwar bei der Applikation per os, per Clysma u. bei subcutanen Injektionen. Vf. versuchte auch nach dem Verf. von KERNER das Chinin in den Fäzes zu bestimmen, indem er dieselben mit Kalk trocknete, dann pulverisierte und wiederholt mit Chlf. auskochte. Das Chlf. wurde, nachdem Kalkspuren durch Kohlensäure beseitigt waren, abdest. und der Rückstand mit stark H_2SO_4-haltigem W. aufgenommen. Das störende Fett ließ sich durch Ausschütteln mit Ligroin, welches vom Chininsulfat nur Spuren zu l. vermochte, beseitigen; die Schwefelsäure wurde mit Kalilauge abgestumpft und dann das Chinin in der Fl. auf die oben beschriebene Art bestimmt. Wie Kontrollversa. zeigten, giebt die Methode zwar noch 10% Verlust an Chinin, sie war jedoch immerhin noch ausreichend für die vom Vf. verfolgten Zwecke. Die Resultate über die Resorption des Chinins, bei denen es auf die prophylaktische und therapeutische Anwendung des Alkaloids bei der Malaria ankam, sind vom Vf. durch Kurven dargestellt worden. (Z. Hyg. **38**. 458—71. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krkh.) PROSKAUER.

Albert Schütze, *Weitere Beiträge zum Nachweis verschiedener Eiweißarten auf biologischem Wege.* Die Unterss. von WASSERMANN, UHLENHUT, des Vf. u. A. hatten den Nachweis erbracht, daß der tierische Organismus die Eigenschaft hat, auf die Einverleibung von unveränderten Eiweißstoffen einer fremden Tierart, wie sie in den Körperfil. (Urin, Ascites, Blut) enthalten sind, mit der B. von Antikörpern in seinem Serum zu reagieren. Vf. ging nunmehr an die Frage heran, wie sich Eiweißstoffe, deren Darstellung und Gewinnung nur durch eingreifende chemische Verff., welche eine molekulare Umwandlung und teilweise Zerstörung des Ausgangsmaterials bedingen, ermöglicht ist, sich nach obiger Richtung hin verhalten. Muskeleiweiß, das chem. isoliert worden war, unterschied sich in seinem Verhalten zum Organismus insofern nicht vom genuinen Eiweiß, als es nach Einführung in den Organismus ebenfalls Antikörper erzeugte. Es unterschied sich aber von letzterem dadurch, daß das Serum eben nur die zur Immunisierung angewandten Substanzen, d. h. nur Muskeleiweiß, aber nicht genuines Eiweiß, ausfällte. Nicht anders fielen die Ergebnisse mit pflanzlichem Eiweiß aus, wie die Versuche mit Roborat bewiesen. Das Serum der mit Roborat vorbehandelten Kaninchen erzeugte nur in Roboratlsgg. Ndd., dagegen nicht in Lsgg. von Muskeleiweiß. Es liegt der Gedanke nahe, analoge Verss. mit anderen pflanzlichen Eiweißstoffen, z. B. aus Hülsenfrüchten, aus künstlichen Nährpräparaten, anzustellen, um deren biologische Verschiedenheit oder Identität festzustellen. (Z. Hyg. **38**. 487—94. Berlin. Inst. für Infektionskrankheiten.) PROSKAUER.

A. Hilger u. **Ed. Spaeth**, *Über den Nachweis künstlicher Süßstoffe.* Das von SARTORI (Chem.-Ztg. **25**. 953; C. **1901**. II. 1280) als von MORPURGO vorgeschlagen bezeichnete Verf. des Saccharinnachweises stammt von den Vff. her u. ist von ihnen 1899 auf der 9. Jahresversammlung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie vorgetragen worden. SPAETH hat den Nachweis des Saccharins im Bier (Z. f. angew. Ch. **1893**. 579; C. **93**. II. 987) noch besonders behandelt. (Chem.-Ztg. **25**. 1083. 4/12. 1901.) WOY.

A. Herlant, *Die Eiweißkörper im Harn.* Vf. behandelt den Nachweis von

Mucin, Eieralbumin, Globulin, Albumosen und Peptonen in ein u. derselben Harnprobe. Ein derartiger Harn wird bei Ausscheidung von 500—600 ccm innerhalb 24 Stdn. von Mucin nur wenig, von den anderen Körpern je 1,10—1,40 g im Liter enthalten und reich an Uraten und Harnsäure sein. Mucin wird durch Zusatz eines Zwanzigstels reiner Essigsäure u. einstündiges Stehenlassen bei 30—40° abgeschieden. Von den für den Albuminnachweis angegebenen Rkk. ist nur die Kochprobe allein völlig charakteristisch und nur dem Albumin zukommend. Andere Rkk. geben auch Albumose und Peptone oder Alkaloide, wie Chinin, Antipyrin, an. Sie ist bis zu 1 mg Albumin in 100 ccm Fl. empfindlich. Bei geringerer D. als 1,015 giebt man 2—3% Natriumsulfat oder -chlorid zu. Zusatz von 10 Tropfen Trichloressigsäure ist einem Essigsäurezusatz vorzuziehen. Serumalbumin und Globulin werden wie üblich durch Magnesiumsulfat getrennt.

Die Biuretrk. tritt gleichmäfsig bei Albumin, wie Albumosen und Peptonen ein. Vf. fällt erst das Albumin, läfst dann das Filtrat bei 30—40° mit Zinksulfat stehen, filtriert, wäscht mit Zinksulfatlsg. aus u. bestimmt im Filterrückstand den Stickstoff nach KJELDAHL, welcher mit 6,25 auf Albumose umgerechnet wird. Giebt das Filtrat abermals die Biuretrk., so sind Peptone anwesend, deren exakte Bestimmung höchst schwierig ist. Bei Zusatz eines Zwanzigstels des Volums an Formol lösen sich störende Uratausscheidungen, ohne dafs organisierte Sedimente verändert werden. (Bulletin de l'association belge des Chimistes **15**. 311—13. August-September 1901.) WOY.

Otto Rossel, *Über Nachweis von Blutfarbstoff im Harn.* Der Harn wird mit Essigsäure stark angesäuert, mit dem gleichen Volum Ä. geschüttelt, eine eventuelle Emulsion durch einige Tropfen A. beseitigt und das Ätherextrakt in ein zweites Reagensglas geschüttelt, das einige Tropfen W. enthält. Hierzu werden 15—30 Tropfen altes Terpentinöl oder 5—10 Tropfen frisches Wasserstoffsuperoxyd gebracht, leicht geschüttelt und zuletzt 10—20 Tropfen einer ca. 2%igen frischen Barbadosaloinlsg. (mit 70—90%igem A. dargestellt) hinzugefügt u. stark geschüttelt. Auch wenn der Harn so geringe Spuren von Blutfarbstoff enthält, dafs sie sich spektroskopisch nicht nachweisen lassen, tritt eine deutliche Rötung der wss. Schicht innerhalb von 1 bis 3 Min. ein, die nach ca. 10 Min. in schönes Kirschrot übergeht. Die Alointinktur ist stets ganz frisch herzustellen, da sie sich oft schon nach 2 Stdn. von selbst rötet. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **39**. 557—58. 7/12. 1901. Inst. für medizin. Chemie und Pharmakologie in Bern.) WOY.

L. Vanino, *Über eine neue gewichtsanalytische Bestimmung des Formaldehyds in seinen Lösungen mittels Silbernitrats.* Versetzt man eine Formaldehydlsg. mit Silbernitrat und Natronlauge, so scheidet sich elementares Silber u. Silberoxyd aus. Giebt man zu diesem Gemisch verd. Essigsäure, so geht das Silberoxyd in Lsg., während das ausgeschiedene Silber unverändert zurückbleibt. Die derselben in Betracht kommenden Rkk. sind folgende:

$$4AgNO_3 + 4NaOH = 2Ag_2O + 4NaNO_3 + 2H_2O;$$
$$2Ag_2O + 2NaOH + 2HCOH = 2HCOONa + 4Ag + 2H_2O.$$

Zur Ausführung löst man 2 g Silbernitrat in W., giebt reine, chlorfreie Natronlauge bis zu stark alkal. Rk. hinzu, läfst dann sofort unter Umrühren in diese Mischung 5 ccm einer Formaldehydlsg. aus 10 ccm käuflichem Formalin u. 100 ccm W. hergestellt, zufliefsen u. stellt das Gemisch vor Licht geschützt bei Seite. Nach ungefähr $^1/_4$ Stunde gieſst man die klare, überstehende Fl. auf ein zuvor gewogenes Filter, digeriert den Nd. 3—4 mal mit ungefähr 5%iger Essigsäure, bringt denselben aufs Filter, wäscht mit durch Essigsäure schwach angesäuertem W. bis zur Silberfreiheit aus, trocknet bei 105° u. wägt. (Z. anal. Ch. **40**. 720—21. November 1901. München. Chem. Lab. des Staates.) WOY.

A. A. Shukoff, *Über die Bestimmung der Erstarrungstemperatur der Fettkörper.* Der vom Vf. bereits (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 11; C. **99**. I. 392) empfohlene App. mit Vakuummantel (Fig. 12) läfst sich mit fast gleicher Genauigkeit durch eine Kombination zweier Fläschchen (Fig. 13), deren Inneres einen Durchmesser von mindestens 3 cm haben muſs, ersetzen, wenn auch das Arbeiten mit Vakuummantel viel angenehmer ist, da ein zu rasches Erkalten der Fettsäuren an den Wänden vollkommen aufgehoben wird. Bei niedrig schmelzenden Substanzen welche bei Zimmertemperatur nicht erstarren, dient der von **Schtschawinsky** konstruierte App. Fig. 14, eine Vereinfachung des bekannten BECKMANN'schen kryoskopischen App., wie ein ganz ähnlicher App. auch von SCHIMMEL & Co. für ätherische Öle empfohlen worden ist. Das innere, zur Aufnahme der Probe bestimmte, 3 cm breite und 11 cm lange Gefäſs wird durch Gummiringe in einem anderen, etwas weiteren fixiert. Die Mischer bestehen aus zusammengebogenem Aluminiumdraht, das äuſsere Gefäſs dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeiten, deren Temperatur für genaue Resultate nicht niedriger als 2—3° unter der Erstarrungstemperatur der untersuchten Substanz zu halten ist. Das Durchmischen wird anstatt des Schüttelns mit dem Mischer bewerkstelligt. Die App. sind durch FRANZ HUGERSHOFF-Leipzig zu beziehen. (Chem.-Ztg. **25**. 1111—12. 11/12. 1901. Chem. Lab. der Fabriken A. M. SHUKOFF. St. Petersburg.) WOY.

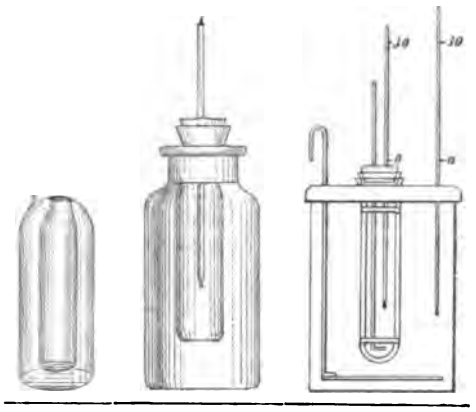


Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

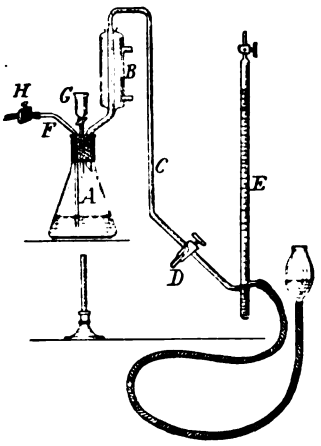


Fig. 15.

E. Ackermann, *Die weiſsen Jungweine von 1901 im Kanton Genf. Abänderung der Extraktbestimmungsmethode.* Bei der Schnelligkeit, mit dem Moste verarbeitet werden müssen, zieht Vf. die Unters. der Jungweine vor, von denen 65 Analysen mitgeteilt werden.

Statt der offiziellen Platinschalen zur Wägung und Eintrocknung von 50 ccm Wein schlägt Vf. zur Verbilligung u. Abkürzung Platinschälchen von 5,5 cm Durchmesser und 1,5 cm Höhe im Gewicht von 8—9 g u. nur 10 ccm Wein zu verwenden vor. Bei einstündigem Trocknen im Möslingerschrank erhält man dieselben Zahlen wie nach der alten Methode. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **39**. 558—60. 7/12. [November] 1901. Kantonal-Lab.) WOY.

Paul Gerlinger, *Gasometrische Bestimmung von Nitriten im Harn.* Vf. hat die Methode von GAILHAT (J. Pharm. Chim. [6] **12**. 9; C. **1900**. II. 397) nachgeprüft und auf die Bestimmung von Nitriten im Harn angewendet. Da es sich hierbei um Ermittelung von sehr wenig Nitrit in einer groſsen Flüssigkeitsmenge handelt, war eine Abänderung des App. erforderlich. Im Erlenmeyerkolben *A* (Fig. 15) befindet

sich eine gesättigte, neutrale, vor dem Vers. ausgekochte Lsg. von Ammonchlorid. Mittels des kleinen Rückflußkühlers *B*, ca. 15 cm lang mit glattem Kühlrohr, und des Glasrohres *C* ist derselbe mit dem Azotometer *E* gasdicht verbunden. Bei *D* ist ein Schwanzhahn in die Verb. eingeschaltet, welcher erlaubt, das aus *A* entweichende Gas entweder in die Luft ausströmen zu lassen oder nach *E* zu leiten. Man verdrängt die Luft völlig durch CO_2, wobei man das Rohr *F* über der Oberfläche der sd. Ammonlsg. münden läßt, schließt dann die Hähne *D* u. *H*, entfernt die Flamme und zieht die Nitritlsg., resp. den Harn durch *G* unter Benutzung des entstandenen Minderdruckes ein. Die Fl. wird nun zum gelinden Sieden erhitzt und das aus dem Kolben austretende Gemisch von CO_2 und Stickstoff in das mit Kalilauge gefüllte Azotometer geleitet. Der kleine Rückflußkühler genügt, um die Wasserdämpfe zurückzuhalten. Schließlich, nach Beendigung der Gasentw., wird der letzte Rest von Stickstoff durch erneutes Einleiten von CO_2 nach *E* getrieben. Hat man während des Verdünnens das Azotometer vor der direkten Wärme der Gasflamme geschützt, so kann, ohne daß ein Fehler merkbar wird, das Vol. des aufgefangenen Stickstoffs sofort abgelesen werden. Die ganze Operation läßt sich in 15—20 Min. bequem zu Ende führen, worauf der App. sofort zu einer neuen Analyse dienen kann. 20 Beleganalysen zeigen volle Übereinstimmung der gasometrischen mit den titrimetrischen Bestimmungen nach Lunge. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1250—52. 10/12. 1901. Pharmakologisches Inst. d. Univ. Bonn.) Woy.

J. Habermann u. **A. Oesterreicher**, *Über die Verwendung der Kopierpresse bei Ermittelung von Schriftfälschungen.* Vff. haben Verss. darüber angestellt, in welcher Zeit verschiedene Tintensorten ihre Kopierbarkeit verlieren, und gefunden, daß bei allen Nichtkopiertinten die Löslichkeit im W., resp. die Verwischbarkeit der Schriftzüge viel früher aufhört, Kopiertinten (Alizarin u. Anthracentinte) letztere, wenn auch nur im abgeschwächten Grade, durch 19 Monate behalten. Diese Beobachtungen können in manchen Fällen dazu dienen, um ein einigermaßen verläßliches Urteil über das Alter von Schriftzügen abgeben zu können. (Z. anal. Ch. **40**. 725—29. November 1901. Laboratorium für allgemeine u. analytische Chemie an der technischen Hochschule in Brünn.) Woy.

Technische Chemie.

Th. Meyer, *Zur Reform des Bleikammerprozesses.* Vf. bespricht die Vorteile, welche sich für den Bleikammerprozeß durch Innehaltung des Temperaturoptimums ergeben würden, also bei Verwirklichung eines Kühlintensivbetriebes (Z. f. angew. Ch. **14**. 1245—50. 10/12. [26/10.*] 1901. Vortrag in Bezirksverein Frankfurt a. M.) Woy.

T. L. Patterson, *Verbesserungen in der Zuckerraffinerie während der letzten 25 Jahre.* Vf. bespricht die in der Zuckerraffinerie zur Anwendung kommenden physikalischen und chemischen Prozesse u. die im Lauf der letzten 25 Jahre in diese Industrie eingeführten Verbesserungen, welche sich weniger auf das Arbeitsverf. im großen u. ganzen, als vielmehr auf einzelne mechanische u. physikalische Operationen beziehen. Im Anschluß hieran giebt Vf. einen Überblick über die kommerzielle Lage der Industrie während des genannten Zeitraumes. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1088—92. 30/11. [29/10.*] 1901.) Henle.

C. Ulpiani und **L. Sarcoli**, *Über die alkoholische Gärung des indischen Feigenmosts.* Durch ihre ausgedehnten Unterss. kamen Vff. zu den folgenden praktischen Betrachtungen: Die freiwillige Gärung des indischen Feigenmosts unter den gewöhnlichen Bedingungen ist nicht geeignet zur industriellen Gewinnung von Alkohol. Die

Sterilisation des Mosts und darauffolgende Impfung mit passend gewählten Reinkulturen liefert fast theoretische Ausbeute; dieses Verf. dürfte sich für die Praxis wegen der grofsen Kosten einer guten Sterilisierung nicht eignen. Wird auf nicht sterilisierten Most Sacch. Pastorianus II geimpft, so hilft dies nicht viel, weil derselbe sehr bald vom Sacch. Opuntiae erdrückt wird. Vff. hoffen, das richtige Ferment, welches reiche Alkoholausbeute auch in Ggw. von Opuntiae liefert, noch zu finden. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 395—413. 14/9. [16/11.] 1901. Rom. Chim. Univ. Istit.)
FROMM.

M. J. Lane, *Verhältnisse der flüssigen Fettsäuren in einigen Fetten und Ölen, und ihre Jodzahlen.* Vf. hat vermittelst der von ihm (Journ. Americ. Chem. Soc. 15. 110; C. **93**. II. 396) verbesserten MUTER'schen Methode den Gehalt verschiedener Fette u. Öle an flüssigen Fettsäuren u. ihre Jodzahlen bestimmt und stellt die gefundenen Werte in einer Tabelle zusammen. Die Verwendung von PAe. statt Ä., zum Kochen der Bleisalze, führt gleichfalls zu befriedigenden Resultaten. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1083. 30/11. [24/11.*] 1901.)
HENLE.

R. B. Brown u. **J. Mac Crae**, *Lösungstheorie der Farbstoffe.* Von der WITT'schen Theorie des Färbens ausgehend, besprechen die Vff. die Ansichten u. Arbeiten verschiedener Forscher auf diesem Gebiet und führen aus, dafs in manchen Fällen das Färben als auf der B. einer festen Lsg. beruhend betrachtet werden kann, dafs aber dieser Auffassung keine allgemeine Gültigkeit zukommt, da der Prozefs des Färbens kein reversibler ist, und dafs demnach chemische oder physikalische Veränderungen des Farbstoffs bei seiner Fixierung auf der Faser angenommen werden müssen. — Mit Säurefuchsin und Chrysoidin FF auf Wolle ausgeführte Färbeverss. haben gezeigt, dafs bei konstantem Verhältnis der Wolle zum W. u. bei konstanter Temperatur u. Versuchsdauer auch der Prozentsatz des von der Wolle aufgenommenen Farbstoffs konstant ist. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1092—93. 30/11. [25/11.*] 1901.)
HENLE.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei.* Vf. bespricht die folgenden, seit seiner letzten Zusammenstellung (Mon. scient. [4] **15**. II. 486; C. **1901**. II. 606) neu in den Handel gebrachten Farbstoffe. Von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation: *Wollblau 5B, Diphenblau B* und *R Base, Sambesireinblau 4B, Schwefelschwarz 2B extra.* — Von den Farbenfabriken vormals FRIEDR. BAYER & Co.: *Echtlichtgelb 3G, Säureviolett 7B, Brillantwollblau B extra, Wollblau SR extra, Chromschwarz B* und *G, Katigenblauschwarz R* und *B, Plutoschwarz F extra, Katigenindigo B.* — Von den Höchster Farbwerken: *Echtsäurefuchsin G, Patentechtsäurefuchsin G konz., Patentmelanogen T* u. *G*, ferner ein neues Fixiersalz unter der Bezeichnung *Fixiersalz M.* — Von der Manufacture Lyonnaise: *Papiergelb OP, Diaminbrillantscharlach S, Diaminkatechin G.* — Ferner bespricht Vf. verschiedene von den Farbenfabriken versandte Musterkarten u. eine von der Manufacture Lyonnaise ausgegebene Broschüre über Färben mit Immedialschwarz u. Immedialblau in der Kälte. (Mon. scient. [4] **15**. II. 754—57. Dezember. 1901.)
HENLE.

Arthur J. Smith, *Fabrikation von Firnis unter Druck.* Bei der in der gebräuchlichen Weise ausgeführten Firnisfabrikation wird das als Ausgangsmaterial dienende Harz in einem offenen Kessel erhitzt; hierbei tritt Zers. des Harzes ein, welche eine Verschlechterung des Firnisses bedingt, zudem verflüchtigen sich oft 40—50% des Harzes und gehen somit für die Firnisfabrikation verloren. Beide Übelstände lassen sich vermeiden, wenn man das Auflösen des Harzes im Öl in einem geschlossenen Gefäfse unter Druck vornimmt. Dies Verf. hat aufserdem noch den Vorzug, dafs der gewonnene Firnis nur wenig dunkler ausfällt als das ursprüng-

liche Öl, da das Harz sich unter Druck bei viel niedrigerer Temperatur in Öl auflöst. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1076—78. 30/11. [4/11.*] 1901.) HENLE.

Clayton Beadle, *Die systematische chemische Vorbereitung von Lumpen zur Papierfabrikation.* Vf. glaubt, daſs die Verarbeitung der Lumpen in genau ebenso rationeller Weise ausgestaltet werden kann, wie die der Holzrohstoffe im Sulfitverfahren. Er zeigt, daſs nach 3—4stündigem Kochen mit Soda die chemischen Umsetzungen beendet sind, so daſs weiteres Kochen überflüssig, wenn nicht schädlich ist. (Chem. News **84**. 257—58. 29/11. 1901.) WOY.

Ed. Donath, *Notiz zur Bildung von Ferrocyan aus Gaswasser.* Versetzt man die für die direkte Darst. von NH_4Cl aus Gaswasser u. HCl bestimmte, rohe, arsen- u. eisenhaltige Salzsäure zwecks Entfernung des As mit der gelben Mutterlauge, welche beim Auskrystallisieren von kohlensaurem Ammoniak aus sogen. konz. Gaswasser bei niedriger Temperatur erhalten wird und in der sich die am leichtesten l. Verbb. des Ammoniaks, also die Cyanide und Sulfide, eventuell auch Ferrocyanide, befinden, so scheidet sich ein Schlamm ab, der, wie Vf. fand, zum gröſsten Teil aus Berlinerblau, daneben aus Schwefelarsen u. teerigen Prodd. besteht. Die Trennung u. Reindarst. des in diesem Schlamm enthaltenen Berlinerblaues gelingt leicht in der Weise, daſs man den getrockneten Schlamm mit einer gewissen Menge konz. roher HCl digeriert, welche nur das Berlinerblau löst. Aus der filtrierten Lsg. kann dann das Berlinerblau durch einfaches Verdünnen mit W. wieder vollständig abgeschieden werden. Dort, wo Salmiak noch unmittelbar aus konz. Gaswasser erzeugt wird, könnten die im Gaswasser selbst enthaltenen Cyanverbb. aus den oben erwähnten gelben Mutterlaugen, in welchen sich dieselben anhäufen, ohne besondere Schwierigkeiten durch Zusatz von Eisensalzen gewonnen werden, da die zur Extraktion des Berlinerblaues aus dem Schlamm verwendete konz. HCl in verd. Zustande wieder bei der Salmiakerzeugung gebraucht werden kann. (J. f. Gasbel. **44**. 880—81. 23/11. 1901. Brünn.) DÜSTERBEHN.

Werner Kober, *Über den Einfluſs geringer Perchloratmengen auf die Explosion von Schieſspulver.* Nach Vf.'s Erfahrungen beeinfluſst Perchlorat die Explodierbarkeit des Schieſspulvers durchaus nicht. Dagegen beobachtete er anläſslich der Leitung eines Sprengversuchs, daſs in den härteren Gesteinsarten, wenn die Bohrer etwas scharf und ebenso in der Härte sind, ein Auspringen statt hat, und vermutet, daſs sämtliche Unfälle beim Schuſsbetrieb diesen Splittern und nicht dem Perchlorat zur Last zu legen sind. (Chem.-Ztg. **25**. 1084. 4/12. 1901.) WOY.

J. Gordon Parker u. **August Gansser**, *Die Einwirkung bisulfithaltiger Gerbextrakte auf Leder.* Um zu entscheiden, ob Brüchigkeit des Leders, wie vielfach angenommen wird, auf die Verwendung bisulfithaltiger Gerbextrakte zurückzuführen ist, und ob schweflige S. die B. von Mineralsäuren im Leder veranlaſst, haben die Vff. eine Reihe von Gerbverss. mit bisulfithaltigen Extrakten angestellt, doch hatte das gewonnene Leder keinerlei Zeichen von Brüchigkeit aufzuweisen. Bei der Unters. dieser und verschiedener anderer Lederproben auf ihren Gehalt an SS. nach der kürzlich von PROCTER (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 287) angegebenen Methode haben die Vff. keine Spur von SO_2 oder H_2SO_4 gefunden, vielmehr haben sich die sämtlichen untersuchten Muster, auch solche von brüchigem Leder, als alkalisch erwiesen. Von einem schädlichen Einfluſs der im Gerbextrakt enthaltenen schwefligen S. auf das Leder kann hiernach keine Rede sein. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1085—88. 30/11. [30/10.*] 1901. Bermondsey. HEROLD's Institut. Lab. der Londoner Lederindustrien.) HENLE.

Adolf Beythien, *Über zwei neue Waschmittel.* — 1. *Superol* ist ein gewöhn-

liches Natriumsuperoxyd, welches etwas Kohlensäure und Feuchtigkeit angezogen hatte. — 2. *Ozonal* ist ein Gemisch von 9 Teilen Petroleum mit 1 Teil Harzkernseife. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 1023—26. 15/11. [September] 1901. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Dresden.) Woy.

Bibliographie.

Duclaux, E., Traité de Microbiologie. (7 volumes.) Vol. IV: Fermentations variées des diverses substances ternaires. Paris 1901. gr. in-8. IV et 770 pg. av. figures. Mark 14.

Fischer, F., Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde, und die Kohlennot. Braunschweig 1901. gr. 8. VII u. 107 SS. mit 1 graphischen Tafel. Mark 3.

Georgievics, G. v., Lehrbuch der Farbenchemie. 2. Auflage. Wien 1902. 8. Mark 10.

Graetz, L., Die Elektrizität u. ihre Anwendungen. 9., vielfach vermehrte Auflage. Stuttgart 1902. gr. 8. XVI und 620 SS. mit 522 Abbildungen. Leinenband. Mark 7.

Halliburton, W. D., Handbook of Physiology. 4. edition. London 1901. roy. 8. 908 pg. with illustrations. cloth. Mark 14,50.

Halphen, G., Analyse des Matières grasses. Paris 1901. 8. 176 pg. av. 5 figures. Mark 2,20.

Handbuch der chemischen Technologie. Herausgegeben von P. A. Bolley und K. Birnbaum, fortgesetzt von **E. Engler**. Heft 61 u. 62 (Band IV. Gruppe 5. Abteilung I u. II): **Stenglein, M.**, Handbuch der Preßhefenfabrikation. Abteil. I. u. II. Braunschweig 1901. gr. 8. 351 u. 283 SS. mit 12 Tafeln u. 386 Abbildungen. Mark 20.

Handbuch der Elektrotechnik. Unter Mitwirkung von Ebert, Kollert, Teichmann u. a. herausgegeben von **C. Heinke**. (9 Bände.) Band III (3 Abteilungen). Abteil. 2: **Sieg, E.**, Die Akkumulatoren. Leipzig 1901. gr. 8. VII u. 112 SS. mit 56 Abbildungen. Mark 5.

Hirsch, B., Universalpharmakopöe. Eine vergleichende Zusammenstellung der zur Zeit in Europa, Nordamerika und Japan gültigen Pharmakopöen. 2., völlig neu bearbeitete Auflage. (2 Bände.) Band I: A—L. Göttingen 1902. gr. 8. 595 SS. Mark 18.

Hofmeister, F., Die chemische Organisation der Zelle. Braunschweig 1901. 8. 29 SS. Mark 0,60.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer**. Für 1897. Heft VIII. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 2240 bis 2560. Mark 10.

Jaumann, G., Leichtfafsliche Vorlesungen über Elektrizität u. Licht. Leipzig 1901. 8. XII u. 375 SS. mit 188 Abbildungen. Mark 6.

Kablukow, J. A., Abrifs einer Geschichte der Elektrochemie seit dem 19. Jahrhundert. (Russisch.) Moskau 1901. 8. 66 SS. Mark 2.

Lafar, F., Technische Mykologie. Ein Handbuch der Gärungsphysiologie für technische Chemiker, Gärungstechniker, Agrikulturchemiker, Pharmazeuten etc. Mit Vorwort von E. C. Hansen. (2 Bände.) Band II: Eumycetengärungen. (3 Teile.) Teil 1. Jena 1901. gr. 8. SS. 363—538 mit 1 Tabelle und 86 Abbildungen. Mark 4.

Band I (Schizomycetengärungen). 1887. Mit 1 Tafel u. 90 Abbildungen. Mark 9.

Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten. 3., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Spezieller Teil. Abschnitt 1. Hamburg 1901. gr. 8. IV SS. u. SS. 217—437 mit 4 Abbildungen. Mark 7.

Allgemeiner Teil. Mit 106 Abbildungen. Mark 7.

Lauber, E., Praktisches Handbuch des Zeugdrucks. 4. Auflage. (2 Bände.) Band I. Leipzig 1901. gr. 8 mit Abbildungen und Mustern. — Lieferung 1: SS. 1—32. Mark 2.

Mayer, A., Lehrbuch der Agrikulturchemie. 5., verbesserte Auflage. (3 Bände in 4 Teilen.) Band I: Die Ernährung der grünen Gewächse. Heidelberg 1901. gr. 8. XVI und 442 SS. mit 1 Tafel und 35 zum Teil farbigen Abbildungen. Leinenband. Mark 12.

— Dasselbe. Band II. Teil 1: Bodenkunde. Heidelberg 1901. gr. 8. VI u. 174 SS. mit 6 Abbildungen. Leinenband. Mark 4,80.

Band II. Teil 2 wird enthalten: Düngerlehre; Band III: Gärungschemie.

Medicus, L., Einleitung in die chemische Analyse. (4 Hefte.) Heft I: Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. 11. Auflage. Tübingen 1901. 8. VIII und 177 SS. mit 4 Abbildungen. Mark 2.

Mellmann, P., Chemie des täglichen wirtschaftlichen Lebens. Leipzig 1901. 8. Leinenband. Mark 2,75.

Nernst, W., Über die Bedeutung elektrischer Methoden u. Theorien für die Chemie. Göttingen 1901. 8. 26 SS. Mark 0,80.

Partheil, A., Kurzgefafstes Lehrbuch der Chemie für Mediziner und Pharmazeuten. Anorganischer Teil. 1. Hälfte. Bonn 1901. 8. Mit Abbildungen. Mark 5.

Paul, T., Die Bedeutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie. Tübingen 1901. 8. Mit 2 Abbildungen. Mark 1,50.

— Über die chemischen Untersuchungsmethoden des Deutschen Arzneibuchs. Tübingen 1901. 8. Mark 2,50.

Pinner, A., Repetitorium der organischen Chemie, mit besonderer Rücksicht auf die Studierenden der Medizin und Pharmazie. 11., völlig umgearbeitete Auflage. Hannover 1901. 8. XIII u. 343 SS. Mark 7,50.

Repetitorium der anorganischen Chemie. 10. Auflage. 1898. Mit Holzschnitten. Mark 7,50.

Reformatsky, L. N., Lehrbuch der organischen Chemie. 5. Auflage. (Russisch.) Kiew 1901. 8. 280 SS. mit 44 Figuren. Mark 5.

Reimann, M., Färberei der Baumwolle und der anderen vegetabilischen Faserstoffe. 3. Auflage, gänzlich umgearbeitet, vermehrt u. fortgeführt bis 1897. Berlin 1901. gr. 8 mit 8 Tafeln gefärbter Muster. Leinenband. Mark 10.

Reinisch, R., Petrographisches Praktikum. (2 Teile.) Teil I: Gesteinbildende Mineralien. Berlin 1901. gr. 8. IV u. 105 SS. mit 82 Holzschnitten. Leinenband. Mark 4,20.

Richter, V. v., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 11. Auflage, neu bearbeitet von **H. Klinger**. Bonn 1901. 8. Mit 1 Spektraltafel u. Holzschnitten. Mark 9.

Roscoe, H. E., und **Schorlemmer, C.**, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Fortgesetzt von **J. W. Brühl**. Band IX: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie. Teil 7: Eiweifskörper und Gallenstoffe, Enzyme, Ptomaine und Toxine: Generalinhaltsverzeichnis und Generalregister. Bearbeitet in Gemeinschaft mit **E. Hjelt u. O. Aschan**. Braunschweig 1901. gr. 8. 32, 527 u. 308 SS. Mark 20.

Das jetzt vollständige Werk, 9 Bände. 1882—1901. Mit Abbildungen. Mark 186.

Schmatolla, E., Die Gaserzeuger und Gasfeuerungen. Hannover 1901. 8. Mit 66 Abbildungen. Mark 3.

Schultz, P., Die Chemie des Steinkohlenteers, mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe. 3., vollständig umgearbeitete Auflage.

Band II: Die Farbstoffe. Braunschweig 1901. gr. 8. VIII u. 415 SS. mit Holzschnitten. Mark 10.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1900—1901. 315 u. 423 SS. mit Holzschnitten. Mark 20.

v. Schwartz, Handbuch zur Erkennung, Beurteilung und Verhütung der Feuer- und Explosionsgefahr chemisch-technischer Stoffe u. Betriebsanlagen. Konstanz 1901. gr. 8. Mark 8,50.

Staedeler-Kolbe, Leitfaden für die qualitative chemische Analyse. Neu bearbeitet von **H. Abeljanz**. 12., vermehrte Auflage. Zürich 1901. 8. 89 SS. Mark 2.

Thomson, J. R., and **Redwood, B.**, Handbook of Petroleum. London 1901. 8. bd. Mark 8,70.

Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. (2 Bände.) Band II: Quantitative Analyse. Wien 1901. gr. 8. IX u. 544 SS. mit 93 Abbildungen. Mark 11.

Treptow, E., Die Geschichte des Bergbaues im 19. Jahrhundert. Freiberg 1901. 8. III u. 34 SS. mit 3 Tabellen u. 1 Karte. Mark 1,50.

Vaubel, W., Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen. 2 Bände (I: Physikalische, II: chemische Methoden). Berlin 1902. gr. 8. 607 u. 541 SS. mit 95 Holzschnitten. Mark 24.

Vortmann, G., Übungsaufgaben aus der quantitativen chemischen Analyse durch Maßanalyse. Unter Mitwirkung von **A. Wägner**, Wien 1902. gr. 8. 55 SS. mit 12 Abbildungen. Mark 1,25.

Winkler, C., Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Kurzgefaßte Anleitung zur Handhabung gasanalytischer Methoden von bewährter Brauchbarkeit. 3. Auflage. Leipzig 1901. gr. 8. XII u. 224 SS. mit 86 Holzschnitten. Mark 8.

Wislicenus, H., Über eine Waldluftuntersuchung in den Sächsischen Staatsforstrevieren und die Rauchgefahr im allgemeinen. Freiburg 1901. gr. 8. 26 SS. Mark 0,75.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12k. Nr. 127187 vom 6/3. 1901. [24/12. 1901].

Jean Vilhelm Skoglund, Brooklyn (V. St. A.), *Verfahren zur Gewinnung eines Ammoniumnitratnatrium-Nitratgemisches.* Ein zur Erzeugung von Sprengstoffen verwendbares Nitratgemisch wird aus Natriumnitrat u. Ammoniumsulfat dadurch erhalten, daß nach Beseitigung der Hauptmenge des durch die bekannte doppelte Umsetzung entstandenen, auskrystallisierenden Natriumsulfats die noch in der Lsg. in Form von Natrium- und Ammoniumsulfat vorhandene Schwefelsäure mittels einer sie in Form eines unl. oder swl. Salzes niederschlagenden Verb., z. B. Calciumnitrat, entfernt und die Mutterlauge abgedampft oder der Krystallisation unterworfen wird. Hierdurch wird es möglich, ein einen größeren oder geringeren Prozentgehalt an Ammoniumnitrat aufweisendes Salzgemisch von hoher Reinheit zu erzeugen.

Kl. 12o. Nr. 127325 vom 8/3. 1901. [19/12. 1901].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Trinitrobenzoësäure aus Trinitrotoluol.* Trinitrotoluol wird durch Chromsäure bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (40—50°) leicht u. glatt zu *Trinitrobenzoësäure* oxydiert, wenn man kons. Schwefelsäure als Lösungsmittel benutzt. Bei Anwendung von verd. Schwefelsäure oder Eg. verläuft die Rk. nur sehr träge und führt in der Hauptsache zur vollständigen Verbrennung des Moleküls.

Kl. 12o. Nr. 127350 vom 26/6. 1900. [19/12. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Essigsäureanhydrid.* An Stelle der bisher verwendeten Säurechloride, wie z. B. Sulfurylchlorid (Patentschrift 63593; Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. R. 825 u. C. **92**. II. 952), läfst man zur Darst. von *Essigsäureanhydrid* Chlor und schweflige S. gleichzeitig auf die Salze der Essigsäure einwirken.

Der Gasstrom wird vorteilhaft so reguliert, dafs die Temperatur im Inneren des Kessels 20° nicht wesentlich überschreitet, und die schweflige S. stets in geringem Überschufs vorhanden ist. Die Gase werden unter sofortiger B. von Essigsäureanhydrid rasch absorbiert. Nach Beendigung der Rk. wird aus der breiförmigen M. das Essigsäureanhydrid abdestilliert.

Mit Hilfe der 2 Mol. Sulfurylchlorid entsprechenden Menge Chlor lassen sich 8 Mol. der Alkalisalze fast quantitativ anhydrisieren.

Kl. 12o. Nr. 127388 vom 25/8. 1900. [24/12. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Oxydation von Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe.* An Stelle der bisher zur Oxydation mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure benutzten Manganoxyde werden *Nickel-* u. *Kobaltoxyd* ohne Zusatz von Schwefelsäure verwendet und als Oxydationsprodd. neben den *Aldehyden* auch die entsprechenden *Carbonsäuren* erhalten. So wird beim mehrstündigen Erwärmen von *Toluol* mit Nickeloxyd auf dem Wasserbade *Benzaldehyd* erhalten, der aus dem von der Nickelverb. getrennten Filtrat durch Schütteln mit Bisulfitlsg. vom überschüssigen Toluol getrennt wird. Man kann den Aldehyd auch mit Wasserdampf übertreiben u. vom Toluol wie vorstehend trennen. Auch kann man die Oxydation in der Weise bewirken, dafs man in die Mischung von Nickeloxyd u. Toluol direkt Dampf einleitet und den Aldehyd übertreibt. Aus dem Rückstand kann man die gebildeten Carbonsäuren: *Benzoësäure*, *Tolylsäure*, *o-Nitrobenzoësäure* mit Salzsäure abscheiden. Die B. der Carbonsäuren wird durch Zusatz von einem *Nickelsalz (Nickelchlorür)* oder geringen Mengen S., z. B. *Schwefelsäure*, vermieden. Das entstehende Nickeloxydul kann, event. schon im Verlauf der Rk., durch Beigabe von Hypochlorit wieder in Oxyd übergeführt werden. So wird z. B. o-Nitrotoluol mit Nickeloxyd u. Nickelchlorür unter Zulaufenlassen von Hypochloritlsg. mit Wasserdampf destilliert; im Destillat trennt man *o-Nitrobenzaldehyd* vom überschüssigen o-Nitrotoluol und scheidet aus dem Filtrat des Destillationsrückstandes die o-Nitrobenzoësäure ab.

Kl. 12p. Nr. 127351 vom 3/2. 99. [23/12. 1901].

Carl Zerbe, Freiburg i. B., *Verfahren zur Gewinnung eines Gehirnbestandteiles.* Zieht man Gehirn (von Tieren bald nach dem Schlachten entnommen) mit Ä. aus und versetzt diesen äther. Extrakt mit Aceton, so verbleibt in der Ätheracetonlsg. das gesamte *Cholesterin*, während sich als Nd. mehrere Gehirnbestandteile abscheiden. Löst man den Nd. wieder in Ä., so bleibt das (in cholestearinhaltiger Ätherlsg. etwas 1) *Protagon* zurück, während in den reinen Ä. aufser dem „Lecithin" benannten freien Bestandteile des Gehirns auch die zu gewinnende *Myelin*substanz übergeht. Beide Substanzen lassen sich trennen durch Zusatz von A. zur äther. Lsg.; während die eine, das Lecithin, in einer Alkoholäthermischung löslich ist, fällt die andere aus der äther. Lsg. bei Alkoholzusatz aus. Nach Waschen mit A. und Aceton hinterbleibt die letztere als eine gelblich weifse, amorphe Masse, die, vor Luft geschützt, lange Zeit ihre helle Farbe beibehält, dem Lichte ausgesetzt, aber bald eine lehmgelbe Färbung annimmt. Ein Schmelzpunkt besteht nicht; bei 128° beginnt die Zers. unter allmählicher Gasentw. Die Substanz ist l. in Ä., Bzl., Chlf. und wird durch Ä. oder Aceton niedergeschlagen. Die Analyse der Myelinsubstanz ergab 59,37 bis 60,27 % Kohlenstoff, 9,31—9,87 % Wasserstoff, 3,8—6,2 % Stickstoff und 2,52—2,98 % Phosphor.

Kl. 12q. Nr. 127178 vom 25/11. 1900. [18/12. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure.* In Form ihrer wl. sauren Salze wird diese S. erhalten, wenn man die neutralen *Alkali- oder Erdalkalisalze der Anthranilsäure* und der *Chloressigsäure* in wss. Lsg., zweckmäfsig bei Temperaturen unter 100° aufeinander einwirken läfst, wodurch Nebenrkk. der bisher bekannten Verfahren vermieden werden sollen.

Kl. 12q. Nr. 127283 vom 20/3. 1901. [19/12. 1901].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Nitroresorcin. Nitroresorcin* wird aus *Nitroacetylmetanilsäure* erhalten, wenn letztere mit Ätzalkalien in geschlossenen Gefäfsen einige Zeit auf etwa 130° erhitzt wird. Kocht man die Nitroacetylmetanilsäure nur mit kons. Sodalsg. oder verd. Natronlauge am Rückflufskühler, so erhält man fast nur *Nitrophenolsulfosäure*, indem die Rk. bei der Abspaltung der Acetamidogruppe stehen bleibt.

Kl. 12q. Nr. 127295 vom 26/4. 1900. [19/12. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger alkalilöslicher Naphtalinderivate.* Aus Tri- und Tetranitroderivaten des Naphtalins werden unter der Einw. von Alkalien alkalil. neue Verbb. erhalten. Bei der B. derselben findet vielleicht eine ähnliche Rk. statt, wie bei der Einw. von Alkalien auf gewisse *Nitronaphtalinsulfosäuren*, d. h. es findet auf Kosten einer oder mehrerer Nitrogruppen eine Hydroxylierung statt, und es entstehen nitrosophenolartige Körper, bezw. Chinonsäure. Die aus den *Tri- oder Tetranitronaphtalinen* so erhältlichen Verbb. sind braune Prodd., die an und für sich keinen Farbstoffcharakter besitzen, aber in Farbstoffe übergehen, wenn man sie mit Schwefelalkalien erhitzt. Gewaschen und getrocknet stellen die neuen Prodd. braune Pulver dar, ll. in Aceton, l. in A., Natronlauge oder Sodalsg.

Kl. 22a. Nr. 127141 vom 22/8. 1900. [18/12. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung substantiver Monoazofarbstoffe aus β_1-Benzoylamido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure.* Substantive Monoazofarbstoffe, welche eine beträchtlich höhere Affinität zur Baumwollfaser besitzen als die mit der in der Amidogruppe acetylierten 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure nach Patentschrift 119828 (vgl. C. **1901**. II. 74) erhältlichen Monoazofarbstoffe, werden erhalten, wenn man Diazoverbb. mit der in der Amidogruppe durch den Benzoylrest substituierten 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure *(Benzoylamidonaphtolsulfosäure)* kuppelt. Letztere wird erhalten durch Einw. von Benzoylchlorid auf eine sodaalkal. Lsg. der 2,5,7-Säure. Die neue S. unterscheidet sich von der Ausgangssäure dadurch, dafs sie in angesäuerter Lsg. keine salpetrige S. aufnimmt und daher bei der Nachbehandlung mit Soda keine Farbenrkk. zeigt. Ferner ist sie ll. in w. W. und wird durch SS. oder Salze leicht aus ihren Lsgg. gefällt.

Kl. 22a. Nr. 127362 vom 2/11. 98. [23/12. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 121667 vom 2/11. 98.; vgl. C. **1901**. II. 76.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Baumwolle aus α_1-α_2-Naphtylendiamin-β_3-, bezw. -β_4-sulfosäure.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs an Stelle der dort als Ausgangsmaterial verwendeten Farbstoffe hier Amidoazofarbstoffe des Typus $C_{10}H_5 \cdot (SO_3H)(1)(NH_2)(4)[N = N - C_{10}H_6(OH) \cdot (SO_3H)]$, welche in bekannter Weise z. B. aus *1,4-Naphtylendiamin-2-sulfosäure* oder vorteilhafter z. B. aus *1,4-Amidoacetnaphtalid-6-, bezw. 7-sulfosäure* (vgl. z. B. Pat. 66354, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 300 u. C. **93**. I. 1028) erhalten werden, diazotiert und mit *Cleve-Säure* kombiniert. Als Naphtolsulfosäure für die Ausgangsfarbstoffe haben sich besonders die *1,4-, 2,6- und 2,7-Naphtolmonosulfosäuren* als brauchbar erwiesen. Die neuen Farbstoffe färben Baum-

wolle blau; durch Diazotierung und Entw. auf der Faser z. B. mit β-Naphtol erhält man ein reines *Indigoblau*.

Kl. 22a. Nr. 127419 vom 29/11. 98. [23/12. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung brauner Monoazofarbstoffe für Wolle aus Mononitro-o-amidophenolsulfosäure.* Braune Wollfarbstoffe werden erhalten, wenn man *6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure* oder *4-Nitro-2-amidophenol-6-sulfosäure* mit *m-Phenylendiamin* oder *m-Toluylen* und deren *Sulfosäuren* kuppelt.

Kl. 22a. Nr. 127447 vom 24/10. 99. [20/12. 1901].

K. Oehler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen aus m-Toluylendiaminsulfosäure.* Zur Darst. dieser neuen Polyazofarbstoffe werden *Monoazofarbstoffe aus β-Diazonaphtolsulfosäure und Toluylendiaminsulfosäure* ($CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 6 : 4$) mit einem p-Diamin zu einem Zwischenprod. vereinigt und diese Zwischenprodd. mit einem weiteren Mol. desselben oder eines anderen Monoazofarbstoffs oder einem Mol. eines Amins, Phenols oder Amidophenols oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren vereinigt oder umgekehrt.

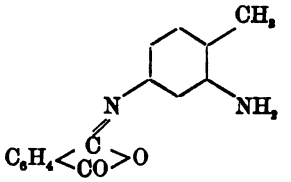
Kl. 22b. Nr. 127495 vom 3/7. 1900. [19/12. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 84509 vom 14/10. 94; vgl. letztes Zus.-Pat. 93310; C. **97**. II. 966.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe.* Wenig lösliche Farbstoffe der Anthracenreihe *(α-Tetraanilidoanthrachinonsulfosäure, α-Tetra-p-toluidoanthrachinonsulfosäure* u. *α-Tetra-m-xylidoanthrachinonsulfosäure)*, welche ungebeizte u. chromgebeizte Wolle in schönen, grünen Nüancen anfärben, werden erhalten, wenn man die nach Patent 127458 (vergl. später) erhältlichen *α-Tetraalphylidoanthrachinone* gemäfs dem Verf. des Hauptpatents mit Sulfierungsmitteln behandelt.

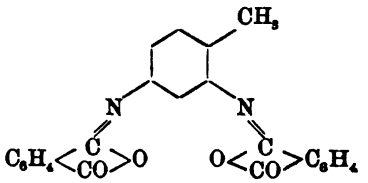
Kl. 22d. Nr. 126964 vom 16/12. 1900. [10/12. 1901].

Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen aus m-Toluylendiamin und Phtalsäure.* Orangebraune Schwefelfarbstoffe von grofser Reinheit u. Fülle des Tones werden erhalten durch Zusammenschmelzen von *m-Toluylendiamin* oder solchen Nitroverbb., welche bei der Reduktion in diese Base übergehen (*p-Nitro-o-toluidin* [$CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$] u. *o-Nitro-p-toluidin* [$CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 4 : 2$]), und *Phtalsäureanhydrid* (bezw. *phtalsauren Salzen*) im Verhältnis von 2 Mol. Base zu 1 Mol. S., bezw. den entsprechenden Phtalylverbb. in Gegenwart von 1 Mol. Base, mit *Alkalipolysulfiden* bei höherer Temperatur (250—300°). Des weiteren hat es sich ergeben, dafs die Phtalylverb., F. 192°, welche man leicht aus gleichen Mol. m-Toluylendiamin und Phtalsäureanhydrid durch einfaches Zusammenschmelzen erhält, nicht die ihr von R. Biedermann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1161) zugeschriebene Konstitution besitzt, sondern vielmehr ein Derivat des Phtalanils (vergl. Formel I.) ist. Die Verb. läfst sich nämlich glatt in eine Diazoverb. überführen; ferner reagiert sie mit grofser Leichtigkeit noch mit einem weiteren Mol. Phtalsäureanhydrid und liefert so die andere von Biedermann beschriebene Verb., F. 232°, der demnach Formel II. zukommt. Wird diese mit Alkalipolysulfiden verschmolzen, so entsteht ein schwächerer Farbstoff.

I.



II.



Auch die Nitrotoluidine vereinigen sich leicht mit Phtalsäureanhydrid zu wohlcharakterisierten Verbb.; o-Nitro-p-toluidin liefert eine aus Eg. in seideglänzenden Nadeln (F. 222°) krystallisierende Verb., während die isomere aus p-Nitro-o-toluidin bei 232° schmilzt. Wird das aus den o-Nitro-p-toluiden erhaltene Prod. reduziert, am besten mit Eisen und Essigsäure, so erhält man die in den charakteristischen hellgelben Nadeln (aus A.) krystallisierende BIEDERMANN'sche Verb. (F. 192°), deren oben gegebene Konstitution dadurch aufser Zweifel steht; die isomere Amidoverb. ist farblos und schmilzt bei 168°. Bei Verwendung dieser *Nitrophtaltoluide* zur Darst. des neuen Farbstoffs wird der Schmelze noch ein weiteres Mol. m-Toluylendiamin oder Nitrotoluidin hinzugefügt.

m-Phenylendiamin liefert nur einen schwachen, olivgrauen, fast wertlosen Farbstoff. — Die neuen braunen Farbstoffe entwickeln in gleicher Weise wie die schwarzen Schwefelfarbstoffe Schwefelwasserstoff bei der Reduktion. Entsprechend der B. der neuen Farbstoffe könnte ihre Zus. eine akridinartige sein, und man könnte, entsprechend dem *Piaxthiol* von HINSBERG als Chromophor der schwarzen Schwefelfarbstoffe, hier ein akridinartiges, schwefelhaltiges Chromophor annehmen, das die Gruppe: , *„Akrithiolgruppe"* enthielte, welche sich zum Piaxthiol wie Akridin zu Azin verhielte. Die neuen Farbstoffe färben, wenn die freie Farbstoffsäure in Soda gelöst wird, ungebeizte Baumwolle zunächst nur ziemlich schwach an, gehen aber bei Zusatz von etwas Schwefelnatrium sofort auf die Faser, was wohl insofern mit dem in den Farbstoffen enthaltenen, an Stickstoff gebundenen, durch Reduktion abspaltbaren Schwefel in Zusammenhang steht, als letzterer mit dem Schwefelnatrium polysulfidartige Verbb. eingeht, welchen die Fähigkeit zukommt, die ungebeizte Baumwolle anzufärben. Da sämtliche bis jetzt als freie Farbstoffsäuren der Reduktion unterworfenen Schwefelfarbstoffe verschiedenster Herkunft Schwefelwasserstoffentw. in mehr oder minder intensiver Weise zeigen, so ist nicht unwahrscheinlich, dafs die Schwefelfarbstoffe im allgemeinen als Derivate des Schwefelstickstoffs zu betrachten sind, wobei daneben noch verschiedene andere Chromophore die Färbung erzeugen können, während die Schwefelstickstoffgruppe die Eigenschaften bedingt.

Kl. 22a. Nr. 126965 vom 1/3. 1901. [9/12. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung brauner, schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe.* Braune Schwefelfarbstoffe werden erhalten durch Erhitzen von *Dinitroacetanilid* ($NO_2 : NO_2 : NHCOCH_3 = 4 : 2 : 1$) mit Schwefel und Schwefelalkali. Durch die Menge des angewandten Schwefelalkalis wird die Nüance variiert. Einer oxydierenden Nachbehandlung bedürfen die Färbungen nicht, wodurch sich der neue Farbstoff von dem nach Pat. 82 748 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** R. 890; C. **95.** II. 1104) vorteilhaft unterscheidet.

Kl. 22a. Nr. 127090 vom 18/10. 1900. [6/12. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 125 667 vom 10/10. 1900; vergl. C. **1901.** II. 1191.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs das α_1-α_4-, bezw. α_1-α_2-*Dinitronaphtalin* durch die aus diesen durch Kochen mit Sulfitlsgg. (gemäfs Patentschrift 79 577, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** R. 490) erhaltenen l. Prodd. ersetzt wird.

Kl. 22a. Nr. 127312 vom 10/7. 1900. [16/12. 1901].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffs.* Ein schwarzer, direkt färbender Baumwollfarbstoff wird erhalten, wenn man das durch Einw. von 1 Atom Schwefel auf 1 Mol. *Diamidophenol* ($OH : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$) gemäfs Patentschrift 98 437 (vergl. C. **98.** II. 912) entstehende Prod., welches Baumwolle

violettschwarz färbt, mit Schwefel u. Schwefelnatrium verschmilzt oder in wss. Lsg. zum Sieden erhitzt.

Kl. 22a. Nr. 127466 vom 26/3. 1901. [20/12. 1901].

Arthur Koetzle, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines braunen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs.* Durch Erhitzen von *p-Amidoacetanilid* in alkoh. Lsg. mit Schwefelkohlenstoff im Überschufs entsteht ein neuer Körper, ein acetyliertes Derivat des Thioharnstoffs, da durch Bleisalze in Ggw. von Alkali Schwefelblei gebildet wird; dasselbe ist in Ä., Bzl. und verd. Mineralsäuren unl., in h. W. und A. swl., etwas besser in Eg.; es scheidet sich hieraus beim Erkalten in feinen, weifsen Krystallnadeln ab, F. 239—240° C. Die Konstitution des Körpers ist noch nicht aufgeklärt. Beim Kochen mit verd. Natronlauge geht er langsam in Lsg., beim Erkalten scheiden sich daraus Flocken ab, welche sich beim Erhitzen im Kapillarrohr bei ca. 230° unter Entw. von weifsen Dämpfen zers., ohne zu schm. Dieses letztere Prod. ist ein Aminokörper, ll. in verd. SS. und giebt eine gelbgefärbte Diazolsg. Geschieht die Verseifung im geschlossenen Gefäfs bei ca. 120° C., so lassen sich aus der so erhaltenen Lsg. zwei basische Körper isolieren; von diesen ist der sich zuerst abscheidende der in W. wl. *Diaminodiphenylsulfoharnstoff*, F. 195° C., (Patentschrift 58204, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 849; C. **91**. II. 664). Der zweite Anteil krystallisiert aus der stark eingeengten Mutterlauge in kleinen, kugeligen Aggregaten, die sich an der Luft, besonders in der Wärme, leicht rot färben, F. ca. 130° C. Dieser Körper l. sich l. in verd. Essigsäure u. Salzsäure, er läfst sich diazotieren und zu Azofarbstoffen kuppeln; das Sulfat dieses Amins ist in k. W. mäfsig l., in h. dagegen leichter. — Das oben beschriebene acetylierte Thioharnstoffderivat läfst sich nun in einen Baumwollfarbstoff überführen, wenn man es der bekannten Schwefelschmelze unterwirft. Der neue wl. Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in echten, braunen Tönen an, welche beim Nachbehandeln mit Bichromat und Kupfersulfat etwas gelber werden.

Kl. 22e. Nr. 127245 vom 12/2. 1901. [11/12. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 121837 vom 21/7. 1900; vgl. C. **1901**. II. 80.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs an Stelle des *α-Methylindols (Methylketol)* hier *α-Phenylindol* oder im Benzolkern in Parastellung zum Imidkohlenstoff alkylierte, bezw. halogensubstituierte Derivate des α-Methylindols und α-Phenylindols verwendet werden. Als besonders geeignet haben sich bisher folgende Indolderivate erwiesen: *B_3-Pr_2-Dimethylindol*, $CH_3 \cdot C_6H_3 < \overset{NH}{CH} > C \cdot CH_3$, F. 114—115°, LIEBIG's Ann. **239**. 227. — *Pr_2-Phenylindol*, $C_6H_4 < \overset{NH}{CH} > C \cdot C_6H_5$, F. 186°, LIEBIG's Ann. **236**. 133. — *B_3-Chlor-Pr_2-methylindol*, $Cl \cdot C_6H_3 < \overset{NH}{CH} > C \cdot CH_3$, F. 119°, mit Wasserdämpfen flüchtig, aus Lg. in flachen Kryställchen. Die Darst. geschieht gemäfs den von E. FISCHER (LIEBIG's Ann. **236**. 126) für das Methylketol (α-Methylindol) gemachten Angaben. Anstatt des Hydrazons aus Phenylhydrazin u. Aceton ist hier das Hydrazon aus p-Chlorphenylhydrazin u. Aceton zu verwenden. Die k. wss. Lsg. von 1 Mol. salzsaurem p-Chlorphenylhydrazin und 1 Mol. Aceton wird mit essigsaurem Natrium versetzt u. kräftig durchgeschüttelt. Das Hydrazon scheidet sich sehr bald in fester Form ab. Nach dem Abfiltrieren und Abpressen wird die so erhaltene Masse unter genau denselben Verhältnissen mit Chlorzink verschmolzen und weiter verarbeitet, wie es für die Darst. des Methylketols beschrieben ist.

B_3-Methyl-Pr_2-phenylindol, $CH_3 \cdot C_6H_3 < \overset{NH}{CH} > C \cdot C_6H_5$, F. 213°. — *$B_3$-Chlor-$Pr_2$-*

phenylindol, $Cl \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH \\ CH \end{matrix} > C \cdot C_6H_5$, F. 196°; die beiden letzteren, aus den Hydrazonen aus p-Tolyl-, bezw. Chlorphenylhydrazin u. Acetophenon in analoger Weise erhalten, sind mit Wasserdämpfen schwer flüchtig; aus Aceton-Lg. oder Chlf.-Lg. umkrystallisiert: schwach gelblich gefärbte, krystallinische Pulver. Die Farbstoffe aus denjenigen Indolkörpern, welche aufser in Pr_2-Stellung durch Methyl auch im Benzolkern alkyl- oder halogensubstituiert sind, sind in der Nüance nur wenig verschieden von den entsprechenden, sich vom Pr_2-Methylindol (α-Methylindol) ableitenden Prodd. Dagegen zeigen die Farbstoffe aus Pr_2-Phenylindol u. aus dessen im Benzolkern alkylierten oder halogensubstituierten Derivaten eine starke Verschiebung der Nüance nach Blau und im Vergleich zu den korrespondierenden Körpern aus α-Methylindol eine schwere Löslichkeit in W. So ist z. B. der aus p-Diamidobenzophenon u. Pr_2-Phenylindol erhältliche Farbstoff nicht rot, sondern violett. Das aus MICHLER'schem Keton und Pr_2-Phenylindol entstehende Prod. ist ausgesprochen blau und in k. W. wenig, in h. W. und A. ll. Beschrieben ist die Darst. der Farbstoffe aus *p-Diamidobenzophenon* und *B_2-Pr_2-Dimethylindol*; aus *Auramin G* und *B_2-Chlor-Pr_2-methylindol*; aus *Tetraäthyldiamidothiobenzophenon* u. *Pr_2-Phenylindol*. Die aus *Tetramethyldiamidobenzhydrol* u. *B_2-Pr_2-Dimethylindol* erhältliche Leukobase wird mittels Eisenchlorid zum Farbstoff oxydiert.

Kl. 23a. Nr. 125993 vom 9/11. 1900. [16/12. 1901].

Wilhelm Jüssen, Budenheim a. Rh., *Verfahren zum Entsäuern und Klären von Fetten*. Die zum Entsäuern von Fetten, besonders *Kokosöl*, bisher benutzte *Kalkmilch* soll, um eine Verseifung auch des Neutralfettes zu verhindern, mittels eines Dampfstrahlzerstäubers in feinster Verteilung in das Öl eingeführt werden, worauf die entstandene Emulsion in bekannter Weise durch Einleiten von Luft geklärt wird.

Kl. 23d. Nr. 126446 vom 3/10. 99. [23/12. 1901].

Paul Magnier, **Pierre Armand Brangier** und **Charles Tissier**, Paris, *Verfahren zur Behandlung von Fettkörpern zwecks Umwandlung der Ölsäure in feste Fettsäuren*. Die flüssige oder durch Zusatz flüssiger Fette flüssig gemachte Fettsubstanz wird in bekannter Weise in der Kälte mit höchst konz. Schwefelsäure behandelt, wobei eine Steigerung der Temperatur möglichst verhindert wird. Die M. wird sodann in die 5—6-fache Wassermenge eingeschüttet und die hierbei entstandene Emulsion in einem Autoklaven so stark erhitzt, bis der Druck auf 3—5 Atm. gestiegen ist, worauf man durch die M. einen elektrischen Strom hindurchgehen läfst, der genügend stark ist, W. zu zersetzen; infolgedessen wird das Fett verseift, und es findet eine Trennung der Fettsäure von dem Glycerin u. der Schwefelsäure statt. Dabei soll gleichzeitig vorhandene Ölsäure in feste Fettsäure umgewandelt werden. Das Endprod. dient zur Stearinfabrikation.

Kl. 23e. Nr. 125994 vom 26/6. 1900. [17/12. 1901].

Charles Louis Culmann, Hamburg, *Apparat zur Herstellung einer freie Kohlensäure enthaltenden sauren Harzseife*. Um eine an freier Kohlensäure möglichst reiche und daher ll. saure Harzseife herzustellen (zwecks Herst. von *Harzleim* für Papierfabrikation), wird die Verseifung des Harzes mit Alkalicarbonat in einem eigentümlichen, eine Zirkulation der M. veranlassenden Kochapparat vorgenommen, in welchem die M. in innige u. vielfache Berührung mit der ausgetriebenen Kohlensäure kommt und dieselbe dadurch einschliefst.

Kl. 30h. Nr. 126806 vom 28/3. 1900. [2/12. 1901].

G. Hell & Co., Troppau (Österr. Schlesien), *Verfahren zur Herstellung gegen saure Flüssigkeiten widerstandsfähiger Proteïntannate*. Zur Herst. in sauren wss. Fll. auch bei Ggw. von Enzymen wl. oder unl. Verbb. der Proteïne mit Gerbsäure,

welche also den Magen, selbst in Pulverform verabreicht, ungelöst passieren und erst im Darm gelöst werden, werden die *Proteïntannate* mit *Keratin* dadurch durchdrungen, daſs sie entweder in zerkleinertem Zustande mit Keratinlsg. behandelt, oder daſs sie durch Fällen einer vorher mit Keratinlsg. vermischten Proteïnlsg. mittels Gerbsäure erzeugt werden.

Kl. 40a. Nr. 126840 vom 4/12. 1900. [30/11. 1901].

Eugène Hildt, Paris, *Verfahren zum Chlorieren von gold- und silberhaltigen sulfidischer Erzen.* Bei dem bekannten Chlorieren gold- und silberhaltiger Mischerze in geschlossenen, sich drehenden Behältern unter mäſsigem Druck mittels Chloraten werden letztere in Verb. mit einer angesäuerten h. *Chlormagnesiumlsg.* zur Anwendung gebracht, wodurch gröſsere Mengen Silber in Lsg. gebracht u. auch die Angriffszeit für das Gold herabgesetzt werden sollen.

Kl. 40a. Nr. 126949 vom 17/11. 99. [30/11. 1901].

Paul Bergsøe, Kopenhagen, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Abfällen, Weiſsblech, Legierungen oder dergl., bezw. zur Reinigung des Rohzinns.* Das Zinn wird aus dem Rohmaterial nach geeigneter Reinigung und mechanischen Zubereitung mit Hilfe von *Stannioverbb. (Zinnchlorid, Stannisulfat)* auſserhalb des Stromkreises in Lsg. gebracht, worauf die so erhaltene Zinnlsg. bei Anwendung unl. Anoden der Elektrolyse unterworfen wird, wodurch das Zinn in reinem Zustande unter Regeneration des Lösungsmittels niedergeschlagen wird, wobei der Elektrolyt in ununterbrochenem Strome die Bäder durchfliefst und das aus demselben zurückgebildete Lösungsmittel nach dem Verlassen des letzten Bades auf das zinnhaltige Material zurückgeleitet wird, um nach erfolgter Lsg. einer neuen Menge Zinn von neuem den Kreislauf zu beginnen.

Kl. 48a. Nr. 127464 vom 15/2. 99. [16/12. 1901].

Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Metallniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten.* Das bekannte Kontaktverfahren (ohne äuſsere Stromquelle) mittels Aluminium- oder Magnesiumkontakts zur Herst. *galvanoplastischer Nickel-* u. *Kobaltndd.* wird unter Verwendung eines Bades ausgeführt, welches neben dem Salze des niederzuschlagenden Metalles einen Körper enthält, der den dauernden Angriff des Kontaktmetalles bedingt, sowie eines solchen, welches die Oberfläche des Kontaktmetalles dauernd blank erhält. Als solche Zusätze haben sich bewährt *Alkaliphosphat* oder *Pyrophosphat* einerseits und *Alkalicarbonat* oder *Ammoniumcarbonat* und *Chlorammonium* andererseits.

Kl. 53i. Nr. 125621 vom 19/5. 1900. [2/12. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 114412 vom 14/1. 99.; vgl. letztes Zus.-Pat. Nr. 121530; C. **1901**. II. 384.)

Wilhelm Holtschmidt, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung entfärbten Eiweiſses.* Das Verf. des Haupt- und ersten Zusatzpatents wird dahin verbessert, daſs *Kaliumpermanganat* oder andere wl. Permanganate *(Natrium-* oder *Zinkpermanganat)* und Säure in gemeinsamer Lsg. der zu entfärbenden eiweiſshaltigen Fl. unter Ausschluſs künstlicher Erwärmung zugesetzt werden. Das Verf. des Hauptpatents und vorstehende Abänderung desselben lassen sich auch auf bereits gefällte, noch ungetrocknete Eiweiſsstoffe anwenden, worauf das erhaltene Prod. nach Anspruch 2 des Hauptpatents reduziert wird.

Schluſs der Redaktion: den 23. Dezember 1901.

— L. Vanino, Neue gewichtsanalytische Bestimmung des Formaldehyds etc. 142. — A. A. Shukoff, Bestimmung der Erstarrungstemperatur der Fettkörper 143. — E. Ackermann, Die weifsen Jungweine von 1901 im Kanton Genf etc. 143. — Paul Gerlinger, Gasometrische Bestimmung von Nitriten im Harn 143. — J. Habermann und A. Oesterreicher, Verwendung der Kopierpresse etc. 144.

Technische Chemie. Th. Meyer, Zur Reform des Bleikammerprozesses 144. — T. L. Patterson, Verbesserungen in der Zuckerraffinerie etc. 144. — C. Ulpiani u. L. Sarcoli, Alkoholische Gärung des indischen Feigenmosts 144. — N. J. Lane, Verhältnisse der flüssigen Fettsäuren in einigen Fetten etc. 145. — R. B. Brown und J. MacGrae, Lösungstheorie der Farbstoffe 145. — Frédéric Reverdin, Übersicht der neueren Farbstoffe etc. 145. — Arthur J. Smith, Fabrikation von Firnis unter Druck 145. — Clayton Beadle, Die systematische chemische Vorbereitung von Lumpen zur Papierfabrikation 146. — Ed. Donath, Zur Bildung von Ferrocyan aus Gaswasser 146. — Werner Kober, Einfluß geringer Perchloratmengen etc. 146. — J. Gordon Parker und August Gansser, Die Einwirkung bisulfithaltiger Gerbextrakte auf Leder 146. — Adolf Beythien, Zwei neue Waschmittel 146.

Bibliographie 147. — **Patente** 149.

Namenregister.

Abegg, R. 92.
Ackermann, E. 143.
Alexandrow, D. 110.
Allihn, F. 90.
Angerstein, S. 126.
Appelius, W. 137.
Armstrong, H. E. 119.
Arnold, W. 124.
Bach, A. 97.
Bamberger, E. 115. 116.
Beadle, C. 146.
Behrendt, E. C. 99.
Beythien, A. 134. 146.
Boekhout, F. W. J. 129.
Bone, W. A. 110.
Brown, R. B. 145.
Bülow, C. 121. 122.
Burrows, H. 118.
Carpenter, H. C. H. 96.
Carré, P. 100.
Champenois, G. 112.
Christ & Co., G. 89.
Cohen, J. B. 115.
Curie, P. 90.
Dakin, H. D. 115.
Debierne, A. 90.
Deckert, H. 136.
Delépine, M. 100.
Demuth, E. 116.
Dennstedt, M. 94.
Donath, E. 146.
Edinger, A. 124.
Emmerling, O. 128.
Fahrion, W. 120. 121.
Fieber, R. 139.
Formánek, J. 89.
Fosse, R. 123.
Freudenreich, E. v. 130.
Gansser, A. 146.
Gerlinger, P. 143.
Gnehm, R. 89.
Göckel, H. 89.
Goldberg, A. 113.
Habermann, J. 140. 144.
Haller, A. 126.
Heckel, E. 126.
Hemptinne, A. de 91.
Henri, V. 92. 112.
Herlant, A. 141.
Hertel, M. 132.
Hilger, A. 141.
Hoffmann, P. 136.
Hofmann, K. A. 98.
Homfray, I. 137.
Huldschinsky, E. 138.
Jenny, A. 98.
Jung, C. 90.
Kissling, R. 134.
Klason, P. 111.
Kleine, F. K. 140.
Klimont, J. 101.
Kober, W. 146.
Köhler, J. 111.
Koppel, J. 99.
Koske, F. 132.
Kozai, Y. 133.
Kühling, O. 96.
Lacombe, H. 97.
Ladenburg, A. 95.
Lane, N. J. 145.
Laxa, O. 128.
Lees, F. H. 119.
Lossow, E. 105.
Lowry, T. M. 119.
Mac Crae, J. 145.
Mac Kenzie, A. 110.
Mai, J. 117.
Mainsbrecq, V. 134.
Maurizio, O. 133.
Mazzucchelli, A. 91.
Meyer, T. 144.
Mosseschwili, S. 124.
Müller, F. C. G. 93.
Oesterreicher, A. 140. 144.
Paessler, J. 137.
Parker, J. G. 146.
Patterson, T. L. 144.
Petrenko-Kritschenko, P. 124.
Power, F. B. 119.
Ramsay, W. 137.
Reverdin, F. 145.
Richard, A. 101.
Rising, A. 115.
Rogow, M. 118.
Rosenheim, A. 138.
Rossel, O. 142.
Růžička, S. 131.
Saget, G. 97.
Salkowski, E. 127.
Sarcoli, L. 144.
Schtschawinsky 143.
Schütze, A. 141.
Schwabacher, F. 117.
Seige 130.
Shukoff, A. A. 143.
Sicherer, W. v. 121. 122.
Slavík, F. 135. 136.
Sluyter, H. 137.
Smith, A. J. 145.
Smith, W. 136.
Spaeth, E. 134. 141.
Sprankling, C. H. G. 110.
Steinmann, A. 140.
Stevens, H. P. 113.
Straus, F. 103. 108.
Sulzberger, N. 107.
Thiele, H. 136.
Thiele, J. 101. 103. 105. 107. 108. 109.
Tilden, W. A. 118.
Tischbein, R. 105.
Tjaden 132.
Tollens, B. 112.
Traube, H. 135.
Ulpiani, C. 144.
Urbain, G. 97.
Vanino, L. 142.
Vries, J. J. Ott de 129.
Whatmough, W. H. 92.
Wislicenus, H. 132.
Yoder, P. 112.
Zelinsky, N. 110. 115.
Zsigmondy, R. 139.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 30. Dezember 1901.

12d. P. 11641. **Entölung.** Vorrichtung zur — von Flüssigkeiten unter gleichzeitiger Gewinnung des Oels. Ernest Petersen, London. 9/6. 1900.

12q. F. 13220. **Basen der Anthrachinonreihe,** Verfahren zur Darstellung von tertiären —. Farben-

Klasse:

fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 21/8. 1900.

28d. L. 14852. **Kerzen, Salben, Schmiermittel,** Verfahren zur Herstellung von — u. dgl. Dr. Liebreich, Berlin. 8/11. 1900.

Klasse: 2. Januar 1902.

12o. C. 9886. **Phenylglycin-o-carbonestersäuren**, Verfahren zur Herstellung von acidylierten —. Chemische Fabrik von Heyden, Akt. Ges., Radebeul b. Dresden. 25/5. 1901.

Klasse:

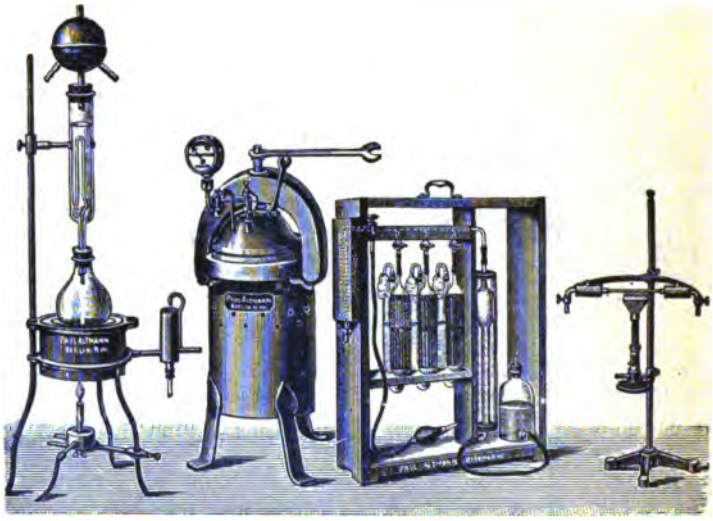
53g. R. 15742. **Futtermittel**, Herstellung eines — aus Stammholz oder Cellulose und Melasse; Zus. zur Anm. R. 15456. Martin Raabe, Königsberg i. Pr. 15/5. 1901.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. ***Berlin NW.,*** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Der Inhaber des **D. R.-P. 96 226 Verfahren zur Darstellung von „Fluoriden aus Kieselfluor — bezw. Borfluorverbindungen“** wünscht Licenzen zu vergeben. Auskunft vermittelt das Patentanwalts-Bureau C. Kesseler, Berlin NW. 7, Dorotheenstr. 32.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I

gegr. 1874

Inh.: **Dr. B. Alexander-Katz.**

Spezialist für chemische Industrie.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

2.5.

Nr. 3.
S. 157—236.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Ertold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Hells in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Rudolf v. Hasslinger, Über Potentialdifferenzen in Flammengasen etc. 157. — S. B. Christy, Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen 157. — L. Sprösser, Über Alkalichloridelektrolyse an Kohlenanoden 158. — F. Haber, Über Elektrodenpotentiale 159. — Osc. Knoblauch, Versuche über die Berührungselektrizität 159. — Emil Petersen, Über die Anzahl der Ionen in Metallammoniakverbb. 161. — Otto Sackur, Nachtrag zu der Abhandlung: Über den Einfluss gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten 161. — P. Zubow, Daten über die Verbrennungswärme von cyklischen Verbb. 161. — d'Arsonval, Erzeugung und Erhaltung niedriger Temperaturen 162. — Rud. Wegscheider, Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie 163. — Frank K. Cameron u. Lyman J. Briggs, Gleichgewicht zwischen Carbonaten und Bicarbonaten etc. 163. — Frank K. Cameron, Löslichkeit des Gipses etc. 164. — S. H. Harris, Der mathematische Ausdruck des periodischen Gesetzes 164. — Percy Faraday Frankland u. Robert Crosbie Farmer, Flüssiges Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel 164. — Fr. Faktor, Das Natriumthiosulfat etc. 164. — H. Staigmüller, Das periodische System der Elemente 165. — K. A. Hofmann und E. Strauss, Über radioaktive Stoffe 165. — Berthelot, Über das Radium 166. — Henri Becquerel, Radioaktivität des Urans 166. — Rud. Wegscheider, Über simultane Gleichgewichte etc. 167. — F. Willy Hinrichsen, Zur Theorie der ungesättigten Verbb. 167. — J. J. van Laar, Über einen Aufsatz des Herrn Schükarew 167. — Alfred Coehn u. Edgar Neumann, Über das Entladungspotential des Wasserstoffs an einer Quecksilberkathode 167. — N. Tarugi und Q. Checchi, Über einige Unsicherheiten bei der Anwendung des periodischen Gesetzes von Mendelejeff 168. — Max Rudolphi, Die Prout'sche Hypothese etc. 168.

Anorganische Chemie. Heinrich Biltz u. Gerhard Preuner, Gasdichtebestimmungen des Schwefels etc. 169. — Ch. Malus, Unterss. über die Zähigkeit des Schwefels 169. — D. Beljankin, Allotropie des Tellurs 169. — Karl Garsarolli-Thurnlackh, Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösungen 170. — O. Gottheil, Arsen als Verunreinigung in Ammoniakflüssigkeit 170. — K. C. Browning, Über Phosphorsuboxyd 170. — William Ramsay, Über die vermutete Bildung eines höheren Wasserstoff-

oxyds als das Dioxyd 171. — Carlo Rossi, Gesättigte Lösungen von Salzen analoger Reihen 171. — F. Willy Hinrichsen, Verbindungsgewicht des Calciums 172. — P. Melikow und B. Klimenko, Praseodymperoxyd und -dioxyd 172. — N. Kurnakow und N. Puschin, Über die Legierungen des Thalliums 172; Über die Schmelztemperaturen der Natriumkaliumlegierungen 173. — Léon Guillet, Zum Studium der Zinnaluminiumlegierungen 174. — O. Boudouard, Über die Aluminiummagnesiumlegierungen 174. — Henri Gautier, Legierungen von Strontium mit Zink und Kadmium 174.

Organische Chemie. W. Ipatjew, Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbb. 175. — Arthur Michael, Zur Kenntnis des Additionsabspaltungsgesetzes 175. — A. Baschieri, Einwirkung einiger Oxydationsmittel auf das Acetylen 176. — Marcel Guédras, Praktische Methode zur Darstellung von Trichlorbutylalkohol 176. — Arthur Michael, Zur Kenntnis der Substitutionsvorgänge in der Fettreihe 176. — D. Holde und M. Stange, Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten 177. — D. Holde, Die Natur der festen Säuren des Olivenöls 177. — V. Grignard, Über gemischte Organomagnesiumverbb. etc. 178. — G. B. Simoncini, Angebliche Bereitungsweise von Acetolalkohol 178. — K. J. P. Orton, Benzoylierung von fetten Säuren etc. 178. — G. Albo, Kondensationsprodukt der Buttersäure 178. — Carlo Montanari, Über die braunschwarze Substanz, die bei der Einwirkung von Chlorzink auf Acetanhydrid entsteht 178. — Henry Rondel Le Sueur, Die Produkte der Einwirkung von geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf Dihydroxystearinsäure 179. — W. A. Bone u. C. H. G. Sprankling, Die Bromierung der Trimethylbernsteinsäure etc. 180. — Zd. H. Skraup u. R. Kremann, Synthetische Versuche mit Acetochlorglucose etc. 180. — Guy Maurice Wilcox, Das optische Drehungsvermögen von Rohrzucker etc. 181. — Fritz Pregl, Acetylierung von löslicher Stärke 182. — Fausto Sestini, Unterss. und Bemerkungen über die Huminsubstanzen 182. — A. Nastjukow, Über die Oxycellulosen 183. — Zd H. Skraup und J. König, Über die Cellobiose 183. — G. W. F. Holroyd, Die elektrolytische Reduktion des Nitroharnstoffs 184. — H. E. Armstrong u. E. Horton, Die Rolle, welche restliche Affinität bei der Bildung von Substitutionsderivaten spielt etc. 184. — N. Kurssanow, Aus dem Gebiete cyklischer Verbb. 185. — N. Zelinsky u. J. Zelikow, Über Trimethyltrimethylene 185; Über Umwandlung. von Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe etc. 185. — William Holdsworth Hurtley, Die Chlordibrom- u. Dichlorbrombenzole 185. — F. Wenzel, Über die partielle Hydrolyse des Triamidomesitylens 185. — G. T. Morgan, Einfluß von Substitution auf die Bildung von Diazoaminen etc. 185. — J. Pollak und M. Solomonica, Nitrosierung des Methylphloroglucindimethyläthers 186. — E. Knoevenagel u. C. Bückel, Anlagerung einiger Alkohole an Chinon 187. — C. Harries, Einwirkung der salpetrigen und der Salpetersäure auf das Mesityloxydoxim 188. — Heinrich Biltz u. Otto Kammann, Chlorierung des m-Oxybenzaldehyds 189. — Theodor Posner, Neue Kondensationsreaktionen der Diketone 191. — Joh. Maier, Neue Bildungsweise der Azobenzoësäuren 193. — Max Fortner, Derivate der β-Kresotinsäure 193. — F. B. Power und E. Shedden, Derivate der Gallussäure 194. — N. Ljubawin (in Gemeinschaft mit Krassowski, Iwanow u. Mottl), Über die gegenwärtige Einwirkung von Tannin etc. 195. — J. B. Cohen u. C. E. Whiteley, Experimente über die Bildung optisch-aktiver Verbb. etc. 195. — A. W. Crossley u. H. R. Le Sueur, Substituierte Dihydrobenzole 195. — H. E. Armstrong und T. M. Lowry, β-Bromcampher 196. — M. O. Forster, β-Bromcampher 196. — W. H. Perkin jun. u. J. Yates, Die Einwirkung von Aluminiumchlorid etc. 196. — E. Börnstein, Über Diphenylderivate 199. — Hans Stobbe und Karl Niedenzu, Die beiden stereoisomeren Benzaldesoxybenzoine 199. — J. Pollak, Über das Cotoin 200. — Josef Zink, Zur Kenntnis der Naphtaldehydsäure 201. — R. Pschorr, Über einige Phenanthrenderivate 201. — A. W. Gilbody, W. H. Perkin jr. und J. Yates, Brasilin und Hämatoxylin 203. — G. Ciamician, Verwandlung des Pyrrols in Pyrrolin 204. — J. Buraczewski u. L. Marchlewski, Zur Kenntnis des Isatins 204. — A. Posniakow, Über binäre Vereinigungsprodukte der Oxime von Tetrahydropyronderivaten 205. — A. Tschitschibabin, α- und γ-Benzoylpyridin etc. 206. — Henri Imbert, Einwirkung der Pyridinbasen auf die Tetrahalogenchinone 206. — A. Pinner, Über Pyridoylessigester 207. — E. Wedekind und R. Oechslen, Über tertiäre und quaternäre Tetrahydroisochinolinbasen etc. 210. — Hooper Albert Dickinson Jowett, Eine neue Synthese der α-Äthyltricarballylsäure 211; Die Konstitution des Pilocarpins 211. — W. Widmar, Über Oxycinchotin 211. — Alfred Oppenheim, Zur Kenntnis der Pyridazine 212. — Adolf Jolles, Zur Kenntnis der Eiweißkörper 213. — Carl Neuberg, Über Kohlehydratgruppen im Albumin aus Eigelb 213.

Physiologische Chemie. E. Fleurent, Zusammensetzung von harten Weizensorten etc. 214. — Georges Dubat, Zusammensetzung der Reservekohlehydrate des Sameneiweißes einiger Liliaceen, insbesondere von Ruscus aculeatus 214. — W. Feuerstein, Vorkommen des Maltols etc. 214. — Heckel u. F. Schlagdenhauffen, Über Dorstenia Klaineana etc. 215. — G. André, Ernährung der Keimpflänzchen etc. 215. — E. Jacobitz, Die Assimilation des freien, elementaren Stickstoffs 215. — M. Harroy, Versuche über die Chlorophyllassimilation 215. — Em. Marchal, Einfluß anorganischer Nährsalze etc. 216. — A. D. Hall

und F. J. Plymen, Die Bestimmung der wirksamen Pflanzennahrung in Böden etc. 216. — N. Gréhant, Dissociation des Kohlenoxydhämoglobins 217. — J. Vallot, Veränderungen des Bluthämoglobins etc. 217. — Arthur Biedl u. Heinrich Winterberg, Zur Lehre von der ammoniakentgiftenden Funktion der Leber 217. — J. Tissot und Hallion, Physische und chemische Phänomene der Atmung in verschiedenen Höhen, bei einem Ballonaufstieg 218. — F. Jantzen, Bildung von Jodfett etc. 219. — Otto Loewi, Über die Stellung der Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel etc. 219. — S. Weber, Über künstliche Einschränkung des Eiweißumsatzes etc. 219. — W. Bergmann, Ausscheidung der Phosphorsäure etc. 219. — Gabriel Bertrand, Beobachtung von Berthelot, betreffend die Umwandlung von Glycerin in Zucker durch das Hodengewebe 220. — Otto Loewi, Bildung von Zucker aus Fett 220. — D. Scherbatscheff, Über Wirkungen etc. des Bromäthylens und Bromäthyls 221.

Pharmaceutische Chemie. C. Arnold und M. Behrens, Das Yohimbin „Spiegel" 221. — Ed. Schaer, Neue Beobachtungen über die wirksamen Stoffe des Guajakholzes etc. 221. — Litten, Zwei neue Heilmittel 221. — Brat, Über Gluton etc. 221. — Carl v. Noorden, Über Urol 222. — Neue Arzneimittel etc. 222.

Analytische Chemie. H. M. Gordin, Die alkalimetrischen Faktoren einiger zweisäuriger Alkaloide 223. — J. A. Müller, Bestimmung der Phosphorsäure etc. 223. — G. Denigès, Qualitative und quantitative Bestimmung von Spuren Antimon etc. 223. — A. D. Hall u. E. J. Russell, Bestimmungsmethode kleiner Mengen von Carbonaten 223. — Hugh Ramage, Maßanalytische Bestimmung des Mangans 224. — J. A. Müller, Bestimmung des Zinns etc. 224; Analyse von Zinnmineralien 224. — Annibale Ferraro, Neue Beobachtung über das Verhalten von Ätzsublimat mit Wässern 224. — E. Pollacci, Ein neues Reaktiv zum Nachweis von Eiweiß im Urin 224. — K. Dieterich, Zur Verfälschung von Schellack 225. — A. Bömer, Nachweis von Pflanzenfetten in Tierfetten etc. 225. — H. M. Gordin, Zwei neue Methoden für die quantitative Bestimmung des Berberins 226. — Léon Meunier, Bestimmung des Pepsins im Magensaft 227. — Guglielmo Ruini, Nachweis und die klinische Bestimmung der Glucose im Harn etc. 228. — Enrico Reale, Bestimmung von sehr kleinen Mengen Glucose im Harn etc. 228. — J. Mayrhofer, Quantitative Bestimmung von Glykogen etc. 228. — R. Sendtner, Über Citronensäfte des Handels 229. — J. Freundlich, Berechnung des Diglyceridgehaltes in Fettgemischen, welche Oxyfettsäuren enthalten 229. — Ernst Beckmann, Neuerungen zur Bestimmung des Fuselgehaltes alkoholischer Flüssigkeiten 230; Zur Kenntnis des sog. Honigdextrins 230. — Mösinger, Über die Säuren des Weines etc. 231. — W. Fresenius, Zur richtigen Auslegung des Artikels Wein im deutschen Arzneibuch 232; Unters. von Portlandcement 232. — A. Hilger, Über Unters. etc. von Safran, Pfeffer und Honig 232.

Technische Chemie. P. Lebeau, Über den Zustand, in welchem das Silicium im Gußeisen und Ferrosilicium mit geringem Gehalt vorkommt 233. — Paul Pollatschek, Fortschritte der Margarinefabrikation 233. — Parker C. Mac Ilhiney, Leinöl etc. 233. — A. A. Shukoff, Über russische Öle und Fette 234.

Bibliographie 234. — **Patente** 235.

Namenregister.

Albo, G. 178.
André, G. 215.
Armstrong, H. E. 184. 196.
Arnold, C. 221.
d'Arsonval 162.
Baschieri, A. 176.
Bay, B. 207.
Beckmann, E. 230.
Becquerel, H. 166.
Behrens, M. 221.
Beljankin, D. 169.
Bergmann, W. 219.
Berthelot 166.
Bertrand, G. 220.
Biedl, A. 217.
Bilts, H. 169. 189.
Bömer, A. 225.
Börnstein, E. 199.
Bone, W. A. 180.
Boudouard, O. 174.
Brat 221.
Briggs, L. J. 163.
Browning, K. C. 170.
Bückel, C. 187.
Buraczewski, J. 204.
Cameron, F. K. 163. 164.
Checchi, R. 168.
Christy, S. B. 157.
Ciamician, G. 204.
Coehn, A. 167.
Cohen, J. B. 195.
Crossley, A. W. 195.
Denigès, G. 223.
Dieterich, K. 225.
Donchi, M. 207.
Drexler, P. 207.
Dubat, G. 214.
Fackelmann, P. 192.
Faktor, F. 164.
Farmer, R. C. 164.
Ferraro, A. 224.
Feuerstein, W. 214.
Fleurent, E. 214.
Forster, M. O. 196.
Fortner, M. 193.
Frankland, P. F. 164.
Fresenius, W. 232.
Freundlich, J. 229.
Garner, W. W. 177.
Garzarolli-Thurnlackh, K. 170.
Gautier, H. 174.
Gilbody, A. W. 203.
Gordin, H. M. 223. 226.
Gottheil, O. 170.
Graves, W. H. 177.
Gréhant, N. 217.
Grignard, V. 178.
Guédras, M. 176.
Guillet, L. 174.
Haber, F. 159.
Hall, A. D. 216. 223.
Hallion 218.
Harries, C. 188.
Harris, S. H. 164.
Harroy, M. 215.
Hasslinger, R. v. 157.
Heckel 215.
Hilger, A. 232.
Hinrichsen, F. W. 167. 172.
Hofmann, K. A. 165.
Holde, D. 177.
Holroyd, G. W. F. 184.
Horton, E. 184.
Hurtley, W. H. 185.
Imbert, H. 206.
Ipatjew, W. 175.
Iwanow 195.
Jacobitz, E. 215.
Jantzen, F. 219.
Jolles, A. 213.
Jowett, H. A. D. 211.
Kammann, O. 189.
Klein, A. 202.
Klimenko, B. 172.
Knoblauch, O. 159.
Knoevenagel, E. 187.
König, J. 183.

Krassowski 195.
Kremann, R. 180.
Kurnakow, N. 172. 173.
Kurssanow, N. 185.
Laar, J. J. van 167.
Lebeau, P. 233.
Litten 221.
Ljubawin, N. 195.
Loewi, O. 219. 220.
Lowry, T. M. 196.
MacIlhiney, P. C. 233.
Maier, J. 193.
Malus, C. 169.
Marchal, E. 216.
Marchlewski, L. 204.
Mayrhofer, J. 228.
Melikow, P. 172.
Meunier, L. 227.
Michael, A. 175. 176.
Mighill, T. H. 175.
Möslinger 231.
Montanari, C. 178.
Morgan, G. T. 185.
Mottl 195.
Müller, J. A. 223. 224.
Nastjukow, A. 183.
Neuberg, C. 213.
Neumann, E. 167.
Niedenzu, K. 199.
Noorden, C. v. 222.
Oechalen, R. 210.
Oppenheim, A. 212.
Orton, K. J. P. 178.
Paetzold, E. 221.
Perkin jr., W. H. 196. 203.
Petersen, E. 161.
Pinner, A. 207.
Plymen, F. J. 216.
Pollacci, E. 224.
Pollak, J. 186. 200.
Pollatschek, P. 233.
Posner, T. 191.
Posniakow, A. 205.
Power, F. B. 194.
Pregl, F. 182.
Preuner, G. 169.
Pschorr, R. 201.
Puschin, N. 172. 173.
Ramage, H. 224.
Ramsay, W. 171.
Reale, E. 228.
Rossi, C. 171.
Rudolphi, M. 168.
Ruini, G. 228.
Russell, E. J. 223.
Sackur, O. 161.
Schaer, E. 221.
Scherbatscheff, D. 221.
Schlagdenhauffen, F. 215.
Sendtner, R. 229.
Sestini, F. 182.
Seydel, G. 201.
Shedden, F. 194.
Shukoff, A. A. 234.
Simoncini, G. B. 178.
Skraup, Z. H. 180. 183.
Solomonica, M. 186.
Sprankling, C. H. G. 180.
Sprösser, L. 158.
Staigmüller, H. 165.
Stange, M. 177.
Stobbe, H. 199.
Strauss, E. 165.
Sueur, H. R. Le 179. 195.
Tarugi, N. 168.
Tschitschibabin, A. 206.
Tissot, J. 218.
Vallot, J. 217.
Weber, S. 219.
Wedekind, E. 210.
Wegscheider, R. 163. 167.
Wenzel, F. 185.
Whiteley, C. E. 195.
Widmar, W. 211.
Wilcox, G. M. 181.
Winterberg, H. 217.
Yates, J. 196. 203.
Zelikow, J. 185.
Zelinsky, N. 185.
Zink, J. 201.
Zubow, P. 161.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 6. Januar 1902.

12p. V. 4095. **Indoxylsäure**, Verfahren zur Darstellung von Monoacylverbindungen der — und des Indoxyls. Dr. Daniel Vorländer und Bruno Drescher, Halle a. S. 6/12. 1900.

12q. C. 9245. **Hydrazoverbindungen**, Verfahren zur Reduktion von Nitro-, Azoxy-, Azo- und —. Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh. 13/8. 1900.

49f. S. 14852. **Aluminium**, Verfahren zum Löthen von —. Christen Phillip Sörensen, Kopenhagen. 12/4. 1901.

53i. M. 19689. **Casein**, Verfahren zur Gewinnung von thunlichst fettfreiem — aus Magermilch. O. Mierisch, Dresden, und Dr. Otto Eberhard, Ludwigslust i. M. 8/5. 1901.

80b. R. 15386. **Kunststeine**, Verfahren zur Herstellung von — aus Sorelzement und Füllstoffen. Paul Reiche, Magdeburg. 1/4. 1901.

9. Januar 1902.

12i. S. 14972. **Ozon**, In die Sockel der gewöhnlichen Glühlampen einsetzbarer Apparat zur Erzeugung von —. William Arretus Swan und John Parker Morris, London. 10/5. 1901.

12o. L. 15787. **Cellulose**, Verfahren zur Herstellung einer Acetylverbindung der —. Dr. Ludwig Landsberg, Nürnberg. 11/7. 1901.

12p. K. 19320. **Verbindungen des Acroleïns**, Verfahren zur Darstellung von — mit Stärke, Dextrin, Gummiarten oder Proteïnstoffen; Zus. zur Anm. F. 11796. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 13/4. 1899.

Klasse:

18a. S. 14808. **Eisen, Mangan oder Ferromangan**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von —. Albert Simon, Bordeaux. 3/12. 1900.

22a. A. 8108. **Disazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines substantiven sekundären —. Akt.-Gesellsch. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 1/6. 1901.

22a. B. 29559. **Disazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines — aus Diamido-p-oxybenzylsulfosäure. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 29/6. 1901.

22b. B. 29169. **Halogenderivate der Anthrachinonreihe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zusatz zum Patent 106227. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 1/5. 1901.

22b. B. 29170. **Farbstoffe der Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Patent 109261. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 1/5. 1901.

22b. B. 29209. **Farbstoffe der β-Methylanthrachinonreihe**, Verfahren zur Darstellung blauer, sauer färbender —; Zus. z. Anm. B. 27222. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6/5. 1901.

22d. L. 15815. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen schwefelhaltigen —. Dr. Richard Lauch, Uerdingen a. Rh. 12/8. 1901.

85c. D. 11475. **Abwässer**, Kläranlage für städtische —. Franz Deselaers, Neuss a. Rh. 13/4. 1901.

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I
gegr. 1874
Inh.: **Dr. B. Alexander-Katz.**
Spezialist für chemische Industrie.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. Nr. 3. 15. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rudolf v. Hasslinger, *Über Potentialdifferenzen in Flammengasen und einigen festen Elektrolyten.* Vf. hat die Frage nach dem Vorhandensein von Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Metallen in leitenden h. Salzdämpfen experimentell geprüft und gefunden, daſs zwar Potentialdifferenzen auftreten, daſs diese aber von den in wss. Lagg. und in leitender Luft beobachteten wesentlich abweichen. Die Versuchsanordnung war folgende. Durch einen Zerstäuber wurde in die Flamme eines TECLU-Brenners die feinst verstäubte Lg. des Salzes eingeführt, während in die Flamme, wenig über der Spitze des inneren Kegels, zwei parallele, gleichgroſse Blättchen aus verschiedenen Metallen (Pt, Fe, Ni), gleichweit von der Flammenmitte entfernt, eintauchten. Die Verss. ergaben folgendes: Sowohl die basischen, wie die sauren Bestandteile eines Salzes üben einen Einfluſs auf die Potentialdifferenz aus, der besonders deutlich beim Lithiumsalicylat und Anilinchlorhydrat hervortritt. Der gröſsere Anteil an den gemessenen Potentialdifferenzen kommt im allgemeinen den sauren Bestandteilen zu. Am überraschendsten ist der Umstand, daſs bei verhältnismäſsig sehr vielen Salzen (LiCl, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, Lithiumsalicylat, Anilinchlorhydrat) das Fe, bezw. das Ni gegen das Pt ein positives Potential annehmen. Dieses Verhalten ist eine Folge der Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Temperatur. Bewiesen wird dies durch die Veränderlichkeit der Potentialdifferenz des Fe gegen Pt bei wechselnder Temperatur in geschmolzenem LiCl u. geschmolzenem KCl, ferner durch den experimentellen Nachweis des Durchgangs der Potentialdifferenz dieser beiden Metalle durch den Nullpunkt, d. h. des Zeichenwechsels bei steigender Temperatur nicht allein bei einigen Erdalkalimetalloxyden, sondern auch beim Lithiumchloriddampf selbst. (Monatshefte f. Chemie **22**. 907—16. November [7/6.*] 1901. Prag-Smichov. Privatlab. d. Vf.'s.) DÜSTERBEHN.

S. R. Christy, *Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen.* (Forts. von Elektrochem. Ztschr. **8**. 186; C. **1901**. II. 1326.) Es werden die Messungen der Spannungen von Silber, Blei, Quecksilber und Eisen in Cyankaliumlsgg. verschiedener Konzentrationen durch Tabellen und Kurven mitgeteilt. In keinem Falle hat der Vf. den Lagg. einen bestimmten Gehalt an Verbb. des Elektrodenmetalls gegeben, weshalb es natürlich ist, daſs die Einzelresultate sehr erhebliche Schwankungen aufweisen. Irgend welche von seinen Werten sieht der Vf. aus unbekannten Gründen für die wahrscheinlichsten an und giebt die folgende Tabelle der elektromotorischen Kräfte:

Konzentration des KCN	Zn	Cu	Au	Ag	Pb	Hg	Fe
1	+0,945	+0,930	+0,420	+0,340	+0,200	+0,150	−0,030
10^{-1}	+0,870	+0,680	+0,265	+0,195	+0,160	+0,050	−0,090
10^{-2}	+0,775	+0,430	+0,090	+0,055	+0,110	+0,040	−0,120
10^{-3}	+0,415	−0,050	−0,340	−0,310	+0,070	−0,190	−0,130

Konzentration des KCN	Zn	Cu	Au	Ag	Pb	Hg	Fe
10^{-4}	+0,385	−0,250	−0,450	−0,420	+0,050	−0,590	−0,140
10^{-5}	+0,355	−0,270	−0,565	−0,460	+0,040	−0,600	−0,150
10^{-6}	+0,330	−0,280	−0,620	−0,495	+0,040	−0,635	−0,160
0	+0,280	−0,320	−0,720	−0,570	+0,040	−0,640	−0,200

Ferner teilt der Vf. Verss. über die Geschwindigkeit der Auflösung von Gold in Cyankaliumlsgg. verschiedener Konzentration mit. (Elektrochem. Ztschr. 8. 198 bis 207. Dezember 1901.) BODLÄNDER.

L. Sprösser, *Über Alkalichloridelektrolyse an Kohlenanoden.* Es wurde das Verhalten verschiedener Sorten von Kohleelektroden bei der Elektrolyse mit und ohne Diaphragma untersucht. Zur Verwendung kamen mehrere Sorten Retortenkohle (sogenannte Naturkohle) und Kunstkohle, wie sie technisch verwendet werden. Es wurde die Asche, die Porosität, das mikroskopische Bild und die Verbrennungswärme nach eigenen Methoden untersucht. Es beruht der Angriff der Kohlen bei der Chloralkalielektrolyse im wesentlichen auf einer Oxydation, als deren Hauptprodukt Kohlensäure auftritt. Der nur ausnahmsweise bei einzelnen Kohlen eintretenden teilweisen Chlorierung kommt keine gröfsere Bedeutung für die Zerstörung der Kohle zu. Der mechanische Verlust durch unverändert abfallende Kohle übertrifft bei einzelnen Sorten den chemischen Verlust. Er beruht nicht auf der bloſsen Gasentwickelung, da dieselben Kohlen als Kathoden unverändert bleiben. Vielmehr wirken die chemischen Vorgänge an der Anode auflockernd, indem in den Poren die Lsg. durch den Strom schnell an Chlor verarmt, so daſs in ihnen eine Sauerstoffentw. u. damit eine Oxydation der Kohle eintritt, die die Auflockerung befördert. Zwischen der Elektrolyse mit und ohne Diaphragma besteht kein prinzieller Unterschied, nur ist die Zerstörung ohne Diaphragma gröſser. Das Verhältnis zwischen den einzelnen Kohlen in bezug auf die Zerstörbarkeit ist mit und ohne Diaphragma das gleiche. Höhere Temperatur befördert den Angriff der Kohlen. Das Oxydationsvermögen des elektrolytischen Sauerstoffs ist bei der Oxydation in Schwefelsäure oder Natronlauge von dem in Chloridlsgg. verschieden. Eine Parallelität der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Kohlen in Chloridlsgg. mit ihrem Verhalten in Natronlauge u. Schwefelsäure ist nicht vorhanden. In ca. 30%ig. Schwefelsäure ist die Oxydation sehr stark. Sie beträgt meist über 90%, u. das Oxydationsprod. ist fast ausschlieſslich Kohlensäure. In Chloridlsgg. treten neben dieser humusartige Substanzen auf. Bei der Elektrolyse von Salzsäure tritt der Sauerstoff schon bei einer viel höheren Konzentration der Salzsäure an Kohle auf, als an Platin. Bei der Chloridelektrolyse ist die Wirkung erhöhter Stromdichte die, daſs die Kohlensäureentwickelung dadurch zurückgeht. Es erfolgt die Sauerstoffentwickelung unter Bedingungen, unter denen sie nur von der Zers. des W. herrühren kann. Es hat also die Kohle die Fähigkeit, die Hydroxylentladung mehr zu befördern als das Platin. Eine rein chemische Oxydation der Kohle durch freie unterchlorige Säure ist auszuschlieſsen, da die nach BALARD dargestellte freie S. Kohle bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig oxydiert. Die weitgehende Oxydation der Kohleanoden beim Diaphragmenprozeſs muſs durch Sauerstoff von höherem Oxydationspotential bewirkt sein. Das Oxydationspotential des elektrolytisch entladenen Sauerstoffs ist nach Ansicht des Vf.'s in saurer Lsg. am gröſsten. Auch bei dem Diaphragmenprozeſs beruht die stärkere Kohlensäurebildung darauf, daſs sich bei ihm an der Anode eine gewisse Wasserstoffionenkonzentration erhalten kann, also eine niedrigere Hydroxylkonzentration, durch die das Potential, das zur Entladung des Sauerstoffs nötig ist, steigt. Bei Elektrolyse ohne Diaphragma zerstört die zur Anode gelangende unterchlorige Säure, resp. das Hypochlorit die Salzsäure. — Es werden die Methoden zur Prüfung von Anodenkohlen

erörtert, u. es werden aus den Resultaten Folgerungen für die technische Anwendung der Kohlen gezogen. Zu beachten ist, daſs bei der Elektrolyse mit Quecksilberkathoden und Kohleanoden die Sauerstoffentladung eine Vermehrung der Salzsäure und damit, da an der Kathode sich neben dem Amalgam Wasserstoff bildet, die B. von Chlorknallgas bewirken kann, die eine Explosionsgefahr bedingt. Man wird daher lieber bei niederer als bei höherer Temperatur arbeiten. Bei dem Glockenverfahren lassen sich Kohlen als Anoden erfolgreich verwenden. Beim Diaphragmenverfahren wird zur Verminderung des Widerstandes in der Wärme gearbeitet; der dabei leicht zu starken Sauerstoffentladung wird man hier durch hohe Chloridkonzentration und hohe anodische Stromdichte entgegen wirken. Die Kohlen müssen immer möglichst dicht und hart sein. (Z. f. Elektrochemie **7**. 971—77. 987—94. 1012—17. 1028—35. 1071—76. 1083—93. 7/11. bis 19/12. 1901. Dresden. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

F. Haber, *Bemerkungen über Elektrodenpotentiale.* Indem der Vf. auf die Vorgänge an den einzelnen Elektroden die Formel anwendet, welche nach VAN'T HOFF zur Bestimmung der freien Energie einer Rk. dient, wobei er die positiven u. negativen Elektronen gleichfalls als reagierende Stoffe ansieht, gelangt er zu einer allgemeinen Formel zur Angabe der Elektrodenpotentiale, die auch den Fall der Oxydations- und Reduktionspotentiale umfaſst. Bei einem Oxydationsvorgang an der Elektrode, wo positive Elektronen in den Vorgang eingehen, gilt die Formel:

$$E = \frac{RT}{\nu F} \ln K - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{O_{\text{entst.}}^{n_1'} \cdot O_{\text{entst.}}^{n_2'} \cdots}{O_{\text{verschw.}}^{n_1} \cdot O_{\text{verschw.}}^{n_2} \cdots}.$$

F ist die FARADAY'sche Zahl 96540 Coulombs, ν die Anzahl der Ladungen, die bei der Rk. in Spiel treten, C^{n_1}, C^{n_2} etc. die Konzentrationen der entstehenden oder verschwindenden Ionen erhoben in die Potenz, die ihrer Anzahl bei der Rk. entspricht. Bei einem Reduktionsvorgang, wo negative Elektronen in den Vorgang eingehen, ist der Ausdruck auf der rechten Seite mit -1 zu multiplizieren. Das von der Konzentration der Ionen unabhängige erste Glied der rechten Seite ist das elektrolytische Potential des Vorganges. Der Vf. berechnet es für die folgenden Rkk.:

Vorgang	Wärme für eine Valenz	Volt: nach THOMSON berechnet	Volt: gemessen
1. $MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$ . . .	40468	—1,75	—1,76
2. $CrO_4'' + 8H^{\cdot} + 3\ominus = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O$ . . .	40300	—1,74	—1,40
3. $MnO_2 + 4H^{\cdot} + 2\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O$ . . .	34594	—1,50	—1,63
4. $Fe(CN)_6''' + \ominus = Fe(CN)_6''''$	26900	—1,16	—0.713
5. $H_2O_2 + 2H + 2\ominus = 2H_2O$	46200	—2,00	—1,70
6. $Cl_2 + 2\ominus = 2Cl'$	39900	—1,73	—1,675
7. $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus = Fe^{\cdot\cdot}$	12100	—0,52	—0,987
8. $Cu^{\cdot} + \ominus = Cu^{\cdot}$	ca. Null	—0,0	—0,79

(Z. f. Elektrochemie **7**. 1043—53. 5/12. 1901. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

Osc. Knoblauch, *Versuche über die Berührungselektrizität.* Es wurden Platten aus Platin, Paraffin, Glas und Schwefel mit verschiedenen pulverförmigen Stoffen

bestreut, und es wurde das Vorzeichen der Ladung bestimmt, welche die Platten aufnehmen, wenn durch Neigen oder Anklopfen das Pulver von den Platten entfernt wird. Geprüft wurden 75 Stoffe, Basen, Säuren und Salze. Es laden sich Platin und Paraffin bei der Berührung und darauf folgenden Trennung mit anderen festen Körpern im allgemeinen positiv, wenn die letzteren in wss. Lsg. saure Eigenschaften besitzen; bei alkal. Rk. der Stoffe laden sich die Platten im allgemeinen negativ, bei neutraler bald positiv, bald negativ. Schwefel lädt sich bei Berührung mit anderen Stoffen im allgemeinen negativ und nur mit einigen Säuren positiv, Glas dagegen im allgemeinen positiv und nur mit einigen Basen negativ. Einige organische Farbstoffe, und zwar nicht nur Basen, sondern auch Salze erteilen allen vier plattenförmigen Körpern starke negative Ladungen. Im Anschluſs an die von COEHN (WIEDEMANN's Ann. **66**. 1193; C. **99**. I. 401) gegebene Erklärung deutet der Vf. die beobachteten Erscheinungen aus der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, welche sich in der jeden der beiden festen Körper berührenden durch Kondensation von Wasserdampf entstandenen Wasserschicht bilden. Eine Säure auf Platin enthält in der Oberflächenschicht Wasserstoffionen neben den Anionen. Diese Schicht auf Platin enthält fast keine Ionen. Es diffundieren nun die Wasserstoffionen schneller als die Anionen in die Schicht am Platin und laden dieses positiv. Ist das aufgestreute Pulver eine Base, so wandern deren Hydroxylionen schneller als die Kationen in die Wasserschicht an Platin und laden dieses negativ. Bei Salzen ist die Wanderungsgeschwindigkeit bald des Anions, bald des Kations gröſser; der Unterschied ist immer klein und durch störende Einflüsse leicht verdeckt, wodurch sich die Schwankung der Ergebnisse erklärt. Paraffin verhält sich wie Platin, indem die auf ihm gebildete Kondensationsschicht ebenfalls fast nur reines W. ist. Daher hängt der Sinn der Ladung nur von der Natur des Pulvers ab, und ist derselbe wie beim Platin. Auf der Oberfläche des Schwefels bildet sich durch die Einw. des Luftsauerstoffs Schwefelsäure, was EMICH (Monatshefte f. Chemie **22**. 670; C. **1901**. II. 1092) durch die Prüfung mit Lackmusseide und durch die B. von Gipskrystallen mit Chlorcalcium direkt nachwies. Hier sind im allgemeinen auf der Schwefelseite mehr Wasserstoffionen vorhanden als an dem Pulver, wenn dieses nicht eine ll. Säure ist; es wird sich daher der Schwefel, weil die Wasserstoffionen von ihm wegdiffundieren im allgemeinen negativ laden. Die Oberfläche des Glases ist alkalisch, enthält also Hydroxylionen, die schneller wegdiffundieren als die Kationen. Da auf dem Glase meist mehr Hydroxylionen vorhanden sind, als auf dem Pulver, diffundieren sie an dieses und lassen das Glas positiv geladen zurück.

Für die Kontaktelektrizität bei der Berührung von Isolatoren hat COEHN (WIEDEMANN's Ann. **64**. 217; C. **98**. I. 1153) die Regel abgeleitet, daſs bei der Berührung zweier Stoffe sich derjenige von gröſserer Dielektrizitätskonstante positiv lädt. Es war zu prüfen, wie diese Deutung mit der oben vom Vf. entwickelten vereinbar ist. Übrigens muſs bei der Berührung zweier Isolatoren auſser der durch Konzentrationsunterschiede verursachten Diffusion noch eine andere stattfinden, die auch bei gleichen Konzentrationen in beiden Schichten stattfindet. Es werden die Ionen, wie NERNST (Z. physik. Ch. **13**. 531; C. **94**. I. 1043) gezeigt hat, einen Bewegungsantrieb nach dem Dielektrikum mit gröſserer Dielektrizitätskonstante erhalten, welchem die einzelnen Ionen mit verschiedenen Geschwindigkeiten, entsprechend ihren verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten folgen werden. Durch Nebeneinanderlagerung aller drei Ursachen muſs sich bei Reibung einer Säure mit einer Base erstere negativ, letztere positiv laden. Indifferente Stoffe müssen bei Reibung mit den Säuren positive, mit den Basen negative Ladung annehmen. Bei Reibung indifferenter Stoffe muſs der Körper mit gröſserer Dielektrizitätskonstante eine positive Ladung erhalten.

Bei der Berührung eines festen mit einem flüssigen Dielektrikum spielt die

Flüssigkeitshaut an der Oberfläche des festen Körpers keine Rolle, weil sie sich in dem flüssigen Dielektrikum l. Der Vf. nimmt an, daſs auch die festen Isolatoren, nicht nur die Metalle, Ionen abspalten und in die Fl. senden, und daſs dadurch die Potentialdifferenz bewirkt wird. — Wenn sich, wie im VOLTA'schen Fundamentalversuch, zwei Metalle berühren, kommt die Potentialdifferenz vermittelst der beiden anhängenden Flüssigkeitshaut zustande. In ihr sind die Hydroxyde der Metalle vorhanden. Die Hydroxylionen wandern schneller als die Metallionen, und sie wandern vom Orte der gröſseren zu dem der kleineren Konzentration, d. h. vom unedleren Metall zum edleren. Daher wird jenes sich positiv, dieses negativ laden. (Z. physik. Ch. **39**. 225—44. 5/12. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

Emil Petersen, *Über die Anzahl der Ionen in Metallammoniakverbindungen.* Gegenüber WERNER und HERTY (Z. physik. Ch. **38**. 331; C. **1901**. II. 844) hält der Vf. seine früheren Einwände aufrecht (Z. physik. Ch. **22**. 410; C. **97**. I. 1089). Die Bestimmung der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Verdünnung giebt nicht die Möglichkeit, die Anzahl der Ionen einwandsfrei zu erkennen. WERNER und HERTY haben die Messungen des Vf.'s ohne zureichende Gründe angezweifelt. Im allgemeinen stimmen die Messungen von WERNER und HERTY mit denen des Vf.'s leidlich überein. Nur für Platinamminchlorid sind die Abweichungen gröſser und wohl darauf zurückzuführen, daſs die untersuchten Stoffe nicht identisch waren. (Z. physik. Ch. **39**. 248—52. 5/12. Kopenhagen.) BODLÄNDER.

Otto Sackur, *Nachtrag zu der Abhandlung: Über den Einfluſs gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten.* Durch PLANCK ist Vf. auf einige Fehler in seiner früheren (Z. physik. Ch. **38**. 129; C. **1901**. II. 722) gegebenen Ableitung aufmerksam gemacht worden. Die Formel des Vf.'s ist demnach nur eine Näherungsformel, die brauchbar ist, wenn die Beweglichkeiten der verschiedenen Ionen nicht sehr verschieden sind. (Z. physik. Ch. **39**. 364—68. 31/12. 1901. Breslau.) BODLÄNDER.

P. Zubow, *Daten über die Verbrennungswärme von cyklischen Verbindungen.* I. Mitteilung. Die Bestimmungen wurden mittels BERTHELOT's kalorimetrischer Bombe ausgeführt. Die Präparate verdankt Vf. N. ZELINSKI. Aus den gefundenen Zahlen zieht Vf. den Schluſs, daſs isomere cyklische Verbb. gleiche oder jedenfalls äuſserst ähnliche Verbrennungswärmen besitzen. Gröſsere Abweichungen ist Vf. geneigt, den geringen Stoffmengen zuzuschreiben, welche ihm bisweilen zur Verfügung standen. Zur Klärung der Frage reichte jedenfalls das bisher vorhandene Material und die Genauigkeit kalorimetrischer Bestimmungen nicht hin.

Folgende Tabelle giebt die gefundenen Verbrennungswärmen bei konst. Volum in groſsen Kalorien, bezogen auf ein Grammmolekül u. auf die Wärmekapazität des W. bei 20° nach REGNAULT:

C_6H_{14}.	Normales Hexan . .	997,8	C_8H_{16}.	1,4-Dimethylcyklohexan	1238,9
C_6H_{12}.	Methylcyklopentan . .	945,7	C_9H_{18}.	1,3,3-Trimethylcyklohexan	1406,0
	Cyklohexan	943,4	C_7H_{12}.	Methylcyklohexen (α) .	1047,6
C_7H_{14}.	1,3-Dimethylcyklopentan	1099,5		„ (β) .	1053,2
	Methylcyklohexan . .	1100,8		Cyklohepten	1058,7
	Cykloheptan	1096,3	C_8H_{14}.	Laurolen	1202,8
C_8H_{16}.	1,1-Dimethylcyklohexan	1252,8		Isolaurolen	1203,4
	1,3- „	1248,1			

$C_{14}H_{26}$. $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH<\begin{matrix}CH_2\cdot(CH_3)CH\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH_2$ 2123,5

$C_6H_{12}O$.	β-Methylcyklopentanol	895,1	$C_8H_{14}O$.	1,3-Dimethylcyklohexanon-2	1139,5
	Cyklohexanol	897,3	$C_9H_{16}O$.	1,4-Methylacetylcyklohexan	1278,8
$C_7H_{14}O$.	1,3-Dimethylcyklopentanol-2	1039,2		$C_{VI}H_{XI}\cdot CO\cdot C_2H_5$ . .	1300,7
	β-Methylcyklohexanol (optisch aktiv). . .	1047,2		$C_{VII}H_{XIII}CO\cdot CH_3$ . .	1289,4
	Cykloheptanol . . .	1059,0	$C_8H_{12}O$.	1,3-Dimethylcyklohexen-6-on-5 . . .	1111,8
$C_8H_{16}O$.	1,3-Dimethylcyklohexanol-2	1206,0	$C_9H_{14}O$.	1,1,5-Trimethylcyklohexen-5-on-3 . . .	1259,2
	1,3-Dimethylcyklohexanol-5	1193,1	$C_5H_{11}N$.	1,1-Aminocyklopropyläthan	830,2
$C_9H_{18}O$.	$C_{VII}H_{VIII}\cdot CHOH\cdot CH_3$	1353,4	$C_7H_{15}N$.	1-Methylcyklohexanamin-3	1128,0
C_5H_8O.	Acetyltrimethylen . .	697,5	$C_9H_{19}N$.	$(CH_3)(C_{VII}H_{XIII})CH\cdot NH_2$	1440,1
$C_6H_{10}O$.	β-Methylcyklopentanon	840,7			
$C_7H_{12}O$.	β-Methylcyklohexanon	1003,4			
	Cykloheptanon . . .	1005,1			

$C_9H_{17}NO$. $(CH_3)(C_{VII}H_{XIII})C<NOH$ 1375,3

Die römischen Indizes bedeuten, nach ZELINSKI, Cyklen, welche durch $AlBr_3$ u. Acetylchlorid aus natürlichen Naphtakohlenwasserstoffen entstanden sind. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 708—22. 10/12. 1901.) DAUGE.

d'Arsonval, *Erzeugung und Erhaltung niedriger Temperaturen.* Zur Herstellung einer Temperatur von — 60° genügt es, *Chlormethyl* in eine poröse Thonzelle zu bringen; die spontane Verdunstung macht dann die Einleitung eines Luftstromes in die Fl. entbehrlich. — Zur Erzeugung von Temperaturen bis zu — 112°, ja — 115°, verwendet Vf. die *Auflösung von Acetylen- oder Kohlensäureschnee in Aceton.* Die Löslichkeit des Acetylens in Aceton nimmt mit der Abnahme der Temperatur zu, so dafs das Aceton z. B. bei — 80° das 2500fache seines Volums von Acetylen zu lösen vermag; ähnlich verhält sich der Kohlensäureschnee, der indessen in Aceton weniger l. ist, als der Acetylenschnee. Das Gemenge von abgekühltem Aceton mit Acetylen- oder Kohlensäureschnee stellt nun eine wahre Kältemischung dar, durch welche die Ausgangstemperatur des festen Acetylens oder der festen Kohlensäure noch um 20° erniedrigt wird. Um die in das Gemenge von Kohlensäureschnee und Aceton eingeleitete Luft entsprechend abzukühlen, benutzt Vf. die verdampfende CO_2 selbst, indem er — analog der Einrichtung bei den LINDE-Maschinen — durch das innere Rohr einer Doppelschlange aus Zinn die Luft von oben nach unten hindurch — u. in die Schnee-Acetonmischung hineinleitet, während die kalten Gase, die sich aus der Mischung entwickeln, von unten nach oben durch das äufsere (Mantel-)Rohr der Doppelschlange hindurchstreichen und so die Luft im inneren Rohre abkühlen.

Um Temperaturen unter — 115° zu erreichen, ist *flüssige Luft* notwendig, und um solche Temperaturen konstant zu erhalten, bedarf es eines besonders eingerichteten Flüssigkeitsbades. In ein versilbertes Gefäfs mit doppelten Wandungen, deren Zwischenraum evakuiert ist, wird Petroläther oder Gasolin eingefüllt; in den oberen Teil dieses Gasolinbades bringt man dann ein kleines ringförmiges Metallgefäfs, in welches man zur Herstellung der gewünschten Temperatur die flüssige Luft mit der jeweils erforderlichen Geschwindigkeit tropfen läfst. Zur Regulierung des Stromes der flüssigen Luft füllt man dieselbe in einen Kolben aus versilbertem Glas mit doppelt durchbohrtem Stopfen; durch die Bohrungen des Stopfens gehen zwei Glasröhren, deren eine bis auf den Boden des Kolbens reicht und dem Ausflusse der flüssigen Luft dient, während das zweite, knapp unter dem Stopfen endende Glasrohr mit Gummischlauch und Schraubenklemme versehen ist. Schliefst man die

Schraubenklemme vollständig, so übt die verdampfende Luft einen so starken Druck auf die flüssige Luft aus, dafs die letztere durch das Ausflufsrohr mit Macht hinausgetrieben wird und in starkem Strahle in das Kühlgefäfs des Gasolinbades fällt. Durch entsprechende Öffnung der Schraubenklemme kann man den Ausflufs der flüssigen Luft nach Belieben regulieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 980—83. [9/12.* 1901.].) BURIAN.

Rud. Wegscheider, *Über die Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie.* Vf. erörtert in der vorliegenden Abhandlung die Frage, wie die Polymorphie experimentell von der Isomerie, bezw. Polymerie unterschieden werden kann. Das Ergebnis seiner Ausführungen findet sich am Schlusse der Abhandlung wie folgt zusammengefafst. I. Die Unterscheidung von Isomerie u. Polymorphie ist trotz der unscharfen Grenzen zweckmäfsig. — II. Polymerie kann sowohl bei Polymorphie, als auch bei chemischer Verschiedenheit auftreten. — III. Zur Unterscheidung von Polymorphie und Isomerie können folgende Kennzeichen dienen: 1. Isomerie wird bewiesen durch die Verschiedenheit der zu festen Körpern von gleicher Zus. gehörigen Schmelzen, Lsgg. oder Dämpfe. — 2. Isomerie ist bewiesen, wenn zwei feste Körper von gleicher Zus. verschiedene Abkömmlinge liefern. — 3. Die Umwandelbarkeit fester Formen bei Ausschlufs von Lösungsmitteln kommt überwiegend bei Polymorphie, aber auch bei Isomerie vor. — 4. Isomerie liegt vor, wenn die in der Nähe des F. stabile Form den niedrigeren F. hat. — 5. Isomerie liegt vor, wenn der unter den Versuchsbedingungen stabilere, feste Körper die gröfsere Löslichkeit oder Dampfspannung hat. — 6. Isomerie ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, wenn die beiden festen Formen mit sehr verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit dieselben Abkömmlinge liefern. — 7. Isomerie liegt wahrscheinlich vor, wenn in übersättigten Lsgg., überkalteten Schmelzen und Dämpfen die Übersättigung durch die beiden zugehörigen, festen Formen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit aufgehoben wird. Auch eine abnorm geringe Verdampfungs- oder Lösungsgeschwindigkeit der einen festen Form kann vielleicht als Kennzeichen für Isomerie dienen. (Monatshefte f. Chemie **22**. 917—38. November [13/6.*] 1901. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Frank K. Cameron u. **Lyman J. Briggs**, *Gleichgewicht zwischen Carbonaten und Bicarbonaten in wässerigen Lösungen.* Die Ergebnisse der Versuche mit den Alkalicarbonaten, die so angestellt wurden, dafs durch eine Lsg. des Carbonats von bestimmtem Gehalt Luft, die mit Wasserdämpfen gesättigt war, geleitet wurde, bis Gleichgewicht eingetreten war, sind die folgenden: Im Gleichgewicht enthält eine wss. Lsg. von normalem Carbonat Bicarbonat und umgekehrt. Die Konzentration, Temperatur und der Partialdruck des Kohlendioxyds im Dampfraum sind Gleichgewichtsbedingungen. Mit Steigerung der Temperatur nimmt das Verhältnis zwischen Carbonat und Bicarbonat zu gunsten des ersteren zu. Mit Vermehrung der Gesamtkonzentration nimmt das Verhältnis ab, bei sehr hoher Konzentration findet das Gegenteil statt. — Mit Bezug auf Calciumcarbonat geben die Vff. an, dafs wahrscheinlich nicht mehr als 3% als normales Carbonat in einer Lsg. vorhanden sind, die mit einer Dampfphase in Berührung ist, die so viel oder mehr Kohlendioxyd als atmosphärische Luft enthält.

Das Magnesiumcarbonat verhält sich anders, insofern, als unter den gleichen Verhältnissen 50% als normales Carbonat vorliegen, wenn die Lsg. nicht mit festem Carbonat in Berührung ist, und 35%, wenn Magnesiumcarbonat als feste Phase vorliegt. Die analytische Bestimmung des Carbonats, resp. Bicarbonats führten die Vff. durch Titrieren mit $KHSO_4$-Lsg. und Phenolphtalein und darauf mit Methylorange als Indikator aus (Amer. Chem. J. **23**. 471; C. **1900**. II. 212). Die erstere Zahl

ergiebt das normale Carbonat und das Hydroxyd, die zweite das Gesamtalkali. (The Journ. of Physical Chem. 5. 537—55. Nov. 1901. Washington. Bureau of Soils.) BÖTTGER.

Frank K. Cameron, *Löslichkeit des Gipses in wässerigen Lösungen von Natriumchlorid.* Die Ergebnisse bestehen in folgendem: Unterhalb 37,5° zeigen die Löslichkeitskurven, welche die Beziehung zwischen der gel. Menge des Gipses u. der Konzentration der Lsg. an NaCl bei konstanter Temperatur ausdrücken, ein Maximum. Bei höheren Temperaturen ist das Maximum zweifelhaft. Das Maximum bei 23° C. entspricht einem Gehalt von 135—140 g NaCl im Liter; die Löslichkeit des Gipses beträgt dann etwa 9,3 g oder 7,5 g Anhydrid im Liter. — Der Einfluſs der Temperatur auf Lsgg. mit weniger als 140 g NaCl im Liter ist sehr gering. — Die Maxima verschwinden auch nicht, wenn die Löslichkeit auf die Gewichtsmenge des Lösungsmittels (anstatt auf das Volum der Lsg.) bezogen wird. Die Geschwindigkeit der Auflösung des Gipses ist ziemlich klein. — Bei 26° löst sich 1 Tl. Gips in 372 Tln. reinem W. Bei der Auflösung des Gipses findet Volumkontraktion statt; das spezifische Gewicht einer bei 26° gesättigten Lsg. von Gips in reinem W. beträgt 1,0026, bei 31° 1,0031. Die Verss. wurden mit zwei sehr reinen Proben von natürlich vorkommendem Gips, der fein zerrieben wurde, und mit gefälltem $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ gemacht. Die einzelnen Proben ergaben gute Übereinstimmung. Die Lsgg. wurden argentometrisch auf Cl' und gravimetrisch ($BaSO_4$) auf SO_4'' untersucht. Die Temperatur wurde bis auf 1—1½° konstant gehalten. — Mit Bezug auf die Umwandlungstemperatur des Dihydrats in das Hemihydrat bemerkt Vf., daſs dieselbe von der oder den gel. Stoffen beeinfluſst wird. — Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes vermag die gefundenen Verhältnisse nicht zu umfassen. Auch die Annahme der Existenz komplexer Ionen (Z. physik. Ch. **36**. 61; C. **1901**. I. 493) führt zu keiner Erklärung für das Auftreten des Maximums. Der Vf. vermutet einen Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Kontraktion des Lösungsmittels. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 556—76. Nov. 1901.) BÖTTGER.

S. H. Harris, *Der mathematische Ausdruck des periodischen Gesetzes.* Der Vf. hat auf Grund der folgenden Beziehungen zwischen den Verbindungsgewichten der entsprechenden Elemente: log. Li : log. Be = $Na^2 : Mg^2$; log. Be : log. B = Mg : Al; log. B : log. C = $\sqrt{Al} : \sqrt{Si}$; log. C : log. N = $\sqrt{Si} : \sqrt{P}$; log. N : log. O = P : S; log. O : log. F = $S^2 : Cl^2$ u. der Beziehungen zwischen den Elementen Na, Mg, Al, Si, P, S und Cl und den Elementen der folgenden Perioden in VENABLE's Tabelle die Verbindungsgewichte einiger noch unbekannter Elemente berechnet. Für das unter Te stehende Element ergiebt sich 212,58; für das unter Jod 218,94; für das auf Lanthan folgende 221,45; für das auf Ba folgende 208,23; für das auf Cs folgende 204,6; für die auf Mn folgenden 98,87, 189,51 und 246,71; für das unter Ta fehlende 235,32.

Durch Vereinigung der Beziehungen ergiebt sich ein Zusammenhang zwischen den Verbindungsgewichten der einzelnen Elemente, der die experimentell bestimmten Werte befriedigend umfaſst und zu den Verbindungsgewichten einiger noch unentdeckter Elemente führt. Das zwischen Br und Rb fehlende Element hat 81,05, das zwischen F und Na 21,5 (wahrscheinlich Argon), eines zweites zwischen Br und Rb 84,4, das Element zwischen Sc und Ti 45,4, das zwischen Ca und Sc 43,32, das auf Mo folgende 98,4. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 577—86. Nov. 1901.) BÖTTGER.

Percy Faraday Frankland und **Robert Crosbie Farmer**, *Flüssiges Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel.* (J. Chem. Soc. London **79**. 1356—73. Dezember. 1901. University of Birmingham; C. **1902**. I. 7.) FAHRENHORST.

Fr. Faktor, *Das Natriumthiosulfat vom physikalisch-chemischen Standpunkte*

aus betrachtet. (Vgl. Pharm. Post **34**. 485; C. **1901**. II. 878.) Die Molekulargewichtsbestimmung des Na-Thiosulfats nach der Gefrierpunktserniedrigung ergab die Werte 59,92; 60,5; nach der Siedepunktserhöhung 78,4; 79,2; 77,0. Hieraus folgt, da das vorausgesetzte Molekulargewicht 158 beträgt, dafs das Salz bei niederer Temperatur in die Ionen Na, Na, S_2O_3, bei höherer Temperatur in die Ionen Na, NaS_2O_3 zerfallen ist. Vf. hat ferner die elektrische Leitfähigkeit des Na-Thiosulfats bei verschiedenen Verdünnungen gemessen, aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich, dafs die Ionisierung stufenweise stattfindet (in NaS_2O_3, Na und weiter in Na, Na, S_2O_3) und dafs in wss. Lsg. Hydrolyse auftritt, letzteres wird durch Verss. mit Hilfe der Zuckerinversion bestätigt. Beim Durchleiten des elektrischen Stromes zers. sich das Na-Thiosulfat in S, H_2S, Tetrathionsäure, SO_2, H_2SO_4. (Pharm. Post **34**. 769—70. 1/12. 1901.) HENLE.

H. Staigmüller, *Das periodische System der Elemente.* Bei dem Übergang vom Fluor zum Natrium, vom Chlor zum Kalium macht sich eine starke Diskontinuität der chemischen, beim Übergang vom Kohlenstoff zum Stickstoff, vom Silicium zum Phosphor eine solche der physikalischen Eigenschaften bemerkbar. Der erste Sprung wird durch die Gruppe der Edelgase ausgefüllt. Der zweite Sprung bleibt in den beiden ersten Reihen offen; in den nächsten treten in diese Stelle je 10 Elemente, welche in dieser Gruppe besser untergebracht sind, als in den früheren Anordnungen, wo Mangan unter Chlor, Chrom unter Schwefel stand. Die Elemente der einzelnen Reihen dieser Gruppen stehen sich näher, verhalten sich so zu einander wie die Gruppe Fe, Co, Ni, deren Erweiterung die neuen Gruppen von je 10 Elementen sind. Die Anordnung ist die folgende:

H	He	Li	Be	B	C											N	O	F
	Ne	Na	Mg	Al	Si											P	S	Cl
	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	—	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
	X	Cs	Ba	La	Ce													
				Yb		Ta	W	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Tl	Pb	Bi		
					Th		U											

(Z. physik. Ch. **39**. 245—48. 5/12. 1901.) BODLÄNDER.

K. A. Hofmann u. **E. Strauss**, *Über radioaktive Stoffe.* Auf die Bemerkungen GIESEL's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3772; C. **1902**. I. 8) zu ihrer Arbeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3037; C. **1901**. II. 1038) erwidern die Vff. folgendes: Von den Salzen des *Radiobleies* ist, worauf sie schon aufmerksam machten, nur das *Sulfat* durch das Glas hindurch photographisch aktiv; auf das Elektroskop wirken dagegen alle Radiobleisalze ein. Da andererseits die verschiedensten Verbb. des Radiumbariums und Poloniumwismuts durch Glas hindurch die Platte schwärzen, so können die Radiobleipräparate der Vff. weder Radium, noch Polonium enthalten. — Ferner zeigte es sich, dafs Mischungen von gewöhnlichem, inaktivem Bleisulfat mit Radiumbariumsulfat u. Poloniumwismutsulfat auf die photographische Platte durch Glas hindurch stark einwirkten, und dafs die Aktivität nach der Überführung in Sulfide nicht erheblich vermindert wurde. Im Gegensatz hierzu wurde Radiobleisulfat durch Umwandlung in Sulfid völlig inaktiv. — Der Einwand GIESEL's, dafs die aktiven Radiobleisulfate der Vff. ihre Wirksamkeit einer Beimengung von Radium etc. verdankten, erscheint zwar durch diese Thatsachen schon beseitigt, wird aber noch weiter dadurch widerlegt, dafs es gelingt, Radium und Polonium vom Radioblei völlig zu trennen, wenn man das Material mit Schwefelammonium behandelt, die Sulfide mit Salzsäure eindampft und den Rückstand mit W. auskocht; hierbei bleibt Radiumbarium als

Sulfat, Poloniumwismut als Oxychlorid zurück. — Die in neuester Zeit von den Vff. dargestellten Radiobleisulfate werden in ihrer photographischen Aktivität nur von Radiumpräparaten übertroffen. — Unter welchen Bedingungen und nach welcher Zeit diese Radiobleisulfate ihre Wirksamkeit einbüfsen, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. — Bei der Reaktivierung unwirksam gewordener Radiobleisulfate mit Hilfe von Kathodenstrahlen (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 407; C. **1900**. I. 660) erhält man nur unter genauer Beobachtung der vorgeschriebenen Bedingungen vergleichbare Resultate. — Mit GIESEL sind die Vff. der Ansicht, dafs das Radiobleisulfat ein Gemisch von BECQUEREL- und Lichtstrahlen aussendet. Welches Element die Aktivität bedingt, ist noch ungewifs; sicher ist nur, dafs keine Beimengung von Radium oder Polonium die Ursache sein kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3970—73. 7/12. [27/11.] 1901. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.)
STELZNER.

Berthelot, *Studien über das Radium.* Vf. hat die von ihm entdeckte Zers. des *Jodpentoxyds* durch Radiumstrahlen (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 661; C. **1901**. II. 1197) eingehender untersucht. Die von CURIE erhaltene Probe eines Radiumsalzes wurde in eine Glasröhre und diese wieder in eine zweite Röhre eingeschlossen, welch' letztere in einer Reihe von Verss. mit schwarzem Papier umgeben war, während sie in einer anderen Vers.-Reihe direkt mit dem J_2O_5 in Berührung stand. Die beiden Röhren wurden dann in weifses J_2O_5 eingebettet und das Ganze im Dunkeln gehalten. Sowohl bei 10°, wie auch bei 100° C. fand keine Zers. des J_2O_5 statt, wenn die das Radiumsalz enthaltenden Röhren in schwarzes Papier eingehüllt waren; fehlte dieser Überzug aber, so färbte sich das J_2O_5 durch geringe Jodabscheidung ganz schwach violett. Die Zers. des J_2O_5 wird also offenbar erst sekundär durch die Phosphoreszenz des Glases bewirkt. — Während die Zers. des J_2O_5 immer nur minimal war, färbte sich das (bleifreie) Glas der Röhre, in welcher sich das Radiumsalz befand, stets durch Oxydation des im Glase enthaltenen Mangans deutlich violett. Diese Oxydationsrk. spielt sich freilich in nächster Nähe des Radiums, also unter günstigeren Bedingungen ab, als die Zers. des J_2O_5; doch ist anzunehmen, dafs jene Oxydationsrk. überdies auch leichter, als der Zerfall des J_2O_5, unter dem Einflusse der Radiumstrahlen zustandekommt, da sie eine exotherme Rk. darstellt, welche durch das Radium blofs ausgelöst wird, während die Zers. des J_2O_5 eine endotherme Rk. ist, für welche die notwendige Energie durch die Strahlung des Radiums selbst geliefert werden mufs. Bei der aufserordentlich geringen Energiemenge, welche nach BECQUEREL bei dieser Strahlung in Aktion tritt, kann das aus dem J_2O_5 abgespaltene Jodquantum naturgemäfs nur minimal sein. (C. r. d. l'Acad. **133**. 973—76. [9/12.* 1901.].)
BURIAN.

Henri Becquerel, *Über die Radioaktivität des Urans.* Vf. hat vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. sciences **130**. 1584 und **131**. 137; C. **1900**. II. 422) gezeigt, dafs bei Erzeugung eines Nd. von $BaSO_4$, in einer Lsg. von Uranchlorid der Nd. stark radioaktiv wird, während die Radioaktivität des zurückbleibenden Uransalzes abnimmt; nach 18maliger Wiederholung der Operation war das Uransalz kaum mehr aktiv. Die fast inaktiven Prodd. hatten aber nach achtzehn Monaten ihre Radioaktivität von selbst wiedergewonnen, und zwar alle in gleichem Mafse. Dieser Wiedereintritt der Radioaktivität läfst sich auf zweierlei Weise erklären: Betrachtet man das aktive Uransalz als ein Gemenge von aktiven und inaktiven Bestandteilen, so könnte man sich vorstellen, dafs bei der Ausfällung des $BaSO_4$ Partikel mitgerissen werden, welche induzierte Radioaktivität besitzen, wodurch die Aktivität des Gemenges abnimmt; dafs dann aber allmählich die zurückgebliebenen aktiven Bestandteile in zurückgebliebenen inaktiven Bestandteilen neuerlich Radioaktivität induzieren (Selbstinduktion), so dafs das alte Mafs von Radio-

aktivität mit der Zeit wieder erreicht wird. Faſst man dagegen das radioaktive Uran als einheitlichen Körper auf, so müſste man die Wiederkehr der Radioaktivität auf eine molekulare Umlagerung zurückführen. — Anschlieſsend entwickelt Vf. eine Hypothese über die Natur der Uranstrahlung, die er als eine Emission materieller Teilchen von zweierlei verschiedenen Gröſsenordnungen (Näheres siehe im Original) ansieht; diese Emission lieſse sich mit der Verdampfung von Riechstoffen vergleichen, bei welcher der Gewichtsverlust der riechenden Substanz ja ebenfalls seiner Kleinheit wegen der Beobachtung entgeht. — Seine Verss. über die Radioaktivität des Urans bei der Temperatur der flüssigen Luft (C. r. d. l'Acad. sciences **133**. 199; C. **1901**. II. 524), welche ergeben hatten, daſs die Uranstrahlung bei dieser Temperatur unverändert bleibt, hat Vf. mit dem gleichen Erfolge wiederholt. Die Luft, welche sich um das abgekühlte Uran kondensiert, hält aber den leichtest absorbierbaren Teil der Strahlung zurück. (C. r. d. l'Acad. sciences **133**. 977—980. [9/12.* 1901.].) BURIAN.

Rud. Wegscheider, *Über simultane Gleichgewichte und die Beziehungen zwischen Thermodynamik und Reaktionskinetik homogener Systeme.* (Z. physik. Ch. **39**. 257 bis 303. 13/12. 1901. Wien. — C. **1901**. II. 1111.) BODLÄNDER.

F. Willy Hinrichsen, *Zur Theorie der ungesättigten Verbindungen.* VAN'T HOFF hat darauf aufmerksam gemacht, daſs Elemente von wechselnder Valenz bei höherer Temperatur weniger Affinitäten besitzen als bei niederer. BLOMSTRAND weist darauf hin, daſs negative und positive Elemente um so schwächer negativ, resp. positiv wirken, je weniger Valenzen sie besitzen, d. h. in je niedrigerer Sättigungsstufe sie auftreten. Das umschreibt der Vf. dahin, daſs der Energieinhalt eines Atoms um so gröſser ist, je weniger Affinitätseinheiten es bethätigt. Die organischen Verbindungen, in denen man bisher doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindungen annahm, sind nach NEF u. a. Verbb., in denen der Kohlenstoff eine geringere Anzahl von Valenzen besitzt. Die B. von Acetylen und Carbiden bei höherer Temperatur entspricht der Regel von VAN'T HOFF über die Abnahme der Valenzen. Der negativere Charakter, den negative Elemente in ihren Verbb. von niedriger Sättigungsstufe zeigen, tritt auch in der Fähigkeit des Doppelatoms Kohlenstoff, in den Carbiden Metalle zu binden, hervor. Durch die Hypothese der freien Valenzen wird die organische Chemie der anorganischen genähert, und es wird die Möglichkeit eröffnet, für die anorganischen Molekularverbb. Strukturformeln zu geben. (Z. physik. Ch. **39**. 304—10. 13/12. 1901.) BODLÄNDER.

J. J. van Laar, *Über einen Aufsatz des Herrn Schükarew.* (Vgl. Z. physik. Ch. **38**. 542; C. **1901**. II. 1195.) Die von SCHÜKAREW in seiner Arbeit: *Zur Thermodynamik der konzentrierten Lösungen*, abgeleiteten Formeln sind aus mathematischen Gründen falsch. (Z. physik. Ch. **39**. 342—44. 13/12. 1901.) BODLÄNDER.

Alfred Coehn u. Edgar Neumann, *Über das Entladungspotential des Wasserstoffs an einer Quecksilberkathode.* An verschiedenen Metallen ist die Spannung verschieden, bei der die Wasserstoffionen sich in einer durch die plötzliche Zunahme der Stromstärke erkennbaren merklichen Menge entladen. Es war zu prüfen, ob das verschiedene Verhalten der Metalle mehr von deren chemischem Charakter oder von ihrer Oberflächenbeschaffenheit abhänge. Es ergab sich, daſs der Unterschied der Entladungsspannung zwischen Platin u. flüssigem Quecksilber bei 18° 0,399 zwischen Platin und festem Quecksilber bei — 85° 0,307 Volt beträgt. Die Vff. schlieſsen daraus, daſs die Entladungsspannung wesentlich von der chemischen Individualität der Substanz abhängt. (Z. physik. Ch. **39**. 353—54. 13/12. 1901. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) BODLÄNDER.

N. Tarugi und **Q. Checchi**, *Über einige Unsicherheiten bei der Anwendung des periodischen Gesetzes von Mendelejeff.* Vff. besprechen zunächst die verschiedenen Fälle (Atomgeww. des Argons, der seltenen Erden etc.), in denen das MENDELEJEFFsche System anscheinend versagt. Ein Studium der bernsteinsauren, zimmtsauren, benzoësauren und salicylsauren Salze von Mg, Ca, Sr, Ba und Hg (vgl. die Tabelle)

	Löslichkeit bei 15° Prozente	Löslichkeit bei 100° Prozente
Bernsteinsaures Magnesium, $C_4H_4O_4Mg + 5H_2O$ . .	24,3451	66,3593
Bernsteinsaures Calcium, $C_4H_4O_4Ca + 2H_2O$. . . .	1,2707	0,6615
Bernsteinsaures Strontium, $C_4H_4O_4Sr$ (monometrisch) .	0,4392	0,2145
Bernsteinsaures Barium, $C_4H_4O_4Ba$.	0,4009	0,2060
Bernsteinsaures Quecksilber, $C_4H_5O_4Hg$ (?) (amorph) .	—	—
Zimmtsaures Magnesium, $(C_6H_7CO_2)_2Mg + 1H_2O$ . .	0,847	1,94
Zimmtsaures Calcium, $(C_6H_7CO_2)_2Ca + 3H_2O$ . . .	0,21	1,15
Zimmtsaures Strontium, $(C_6H_7CO_2)_2Sr + 2H_2O$. . .	1,18	3,11
Zimmtsaures Barium, $(C_6H_7CO_2)_2Ba + 2H_2O$ . . .	0,726	2,27
Zimmtsaures Quecksilber, $(C_6H_7CO_2)_2Hg$ (?)	—	0,527
Magnesiumbenzoat, $(C_6H_5COO)_2Mg + 4H_2O$	5,8	16,4
Calciumbenzoat, $(C_6H_5COO)_2Ca$	8,6	10,2
Strontiumbenzoat, $(C_6H_5COO)_2Sr$	5,2	5,6
Bariumbenzoat, $(C_6H_5COO)_2Ba + 6H_2O$	4,3	10,1
Quecksilberbenzoat, $(C_6H_5COO)_2Hg$ (?) (amorph) . . .	1,2	2,5
Magnesiumsalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Mg + 4H_2O$	20,4	79,68
Calciumsalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Ca + 3H_2O$ (monometrisch)	2,29	35,75
Strontiumsalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Sr + 2H_2O$	3,04	20,44
Bariumsalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Ba + H_2O$ (Nadeln) . . .	26,85	54,08

ergab gleichfalls, daſs diese Salze keine nach irgend welcher Periodizität veränderlichen Eigenschaften zeigen. Sie verhalten sich in ihren Eigenschaften ganz unabhängig voneinander und lassen, abgesehen von einigen Zufälligkeiten, keine Beziehungen zwischen ihrem Verhalten und ihren Atomgewichten erkennen. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 417—45. 13/12. [1/8.] 1901. Pisa. K. chem.-pharmaz. Univ.-Inst.) ROTH.

Max Rudolphi, *Die Prout'sche Hypothese und die Tendenz der Atomgewichte, sich ganzen Zahlen zu nähern.* Vf. erörtert den von BOOTH (Chem. News **83**. 262) aufgegriffenen Gedanken, daſs die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen auf Verunreinigungen durch geringe Mengen bisher unbekannter Elemente von anderem Atomgewicht, aber ähnlichen Eigenschaften (analog den radioaktiven Elementen), zurückzuführen seien, bespricht eingehend die von MALLET und neuerdings von STRUTT (Philos. Mag. **6**. 311) mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung in bezug auf diese Abweichungen durchgeführten Rechnungen und weist schlieſslich die Anschauungen von PHIPSON (Chem. News **84**. 2), der die verschiedenen Eigenschaften verschiedener Substanzen auf ihr „Phlogiston", d. i. Raum oder Abstand, in dem die Elemente sich befinden, zurückführt, als unhaltbare Spekulation zurück. Da auch die durchaus berechtigte mathematische Behandlung der Frage noch manchen Zweifel zuläſst, wird man vor der Hand die Atomgewichte so nehmen müssen, wie sie bis jetzt festgesetzt sind. (Chem.-Ztg. **25**. 1133—34. 18/12. 1901.) MACH.

Anorganische Chemie.

Heinrich Biltz und **Gerhard Preuner**, *Gasdichtebestimmungen des Schwefels nach dem Dumas'schen Verfahren.* (Z. physik. Ch. **39**. 322—41. 13/12. 1901. — C. **1901**. II. 878. 1034.) BODLÄNDER.

Ch. Malus, *Untersuchungen über die Zähigkeit des Schwefels.* Vf. hat die Unterss. von GERNEZ (Ann. Chim. Phys. [6] **3**. 266; **8**. 233) über die Erstarrungsgeschwindigkeit des geschmolzenen Schwefels weitergeführt und insbesondere die Verhältnisse studiert, welche eine zähe, klebrige Konsistenz des Schwefels bedingen. Nach den Verss. des Vf.'s kann der Schwefel drei verschiedene Zustände annehmen, die mit den Symbolen S_1, S_2, S_2' bezeichnet werden. Der Schwefel S_1 bildet sich, wenn man frischen, sorgfältig gereinigten Schwefel 10—15 Minuten auf 357° (Kp. des Hg) erhitzt u. erkalten läfst, er ist charakterisiert durch folgende Eigenschaften: Bei hoher Temperatur ist er schwarz gefärbt, beim Erkalten wird er allmählich heller; in ein Bad von der Temperatur 100°, das „Überschmelzungsbad", gebracht, zeigt er eine honiggelbe Farbe, aufserordentliche Zähigkeit und entwickelt zahlreiche Gasblasen, seine Erstarrungsgeschwindigkeit hängt ab von der Dauer seines Verweilens im Überschmelzungsbad. — Erhitzt man frischen S 3 Stunden oder länger auf 357°, so erhält man den Schwefel S_2; seine Farbe ist heller als die des Schwefels S_1, er entwickelt keine Gasblasen, ist bei 100° nicht zähe, u. seine Erstarrungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Dauer seines Verweilens im Überschmelzungsbad. Bei längerem Erhitzen auf 300° geht der Schwefel S_1 in den Schwefel S_2 über. — Durch fünfstündiges Verweilen im Überschmelzungsbad bei 100° wird der Schwefel S_1 in den Schwefel S_2' verwandelt; letzterer zeigt alle Eigenschaften des Schwefels S_2 mit dem einzigen Unterschiede, dafs er durch kurzes Erhitzen auf 185° die Form S_1 annimmt, wogegen der Schwefel S_2 sich durch keine Änderung der Temperatur in zähen S umwandeln läfst.

Um die Ursache zu erforschen, welche die Zähigkeit des Schwefels S_1 bedingt, hat Vf. zahlreiche Verss. angestellt, die sich mit der Überführbarkeit der beschriebenen drei Formen des S ineinander beschäftigen; er hat ferner das Verhalten des S beim Erhitzen in einer CO_2-Atmosphäre und die Einw. von SO_2 auf die Zähigkeit des S studiert. Aus diesen Verss. geht hervor, dafs der Schwefel S_1 schweflige S. enthält, dafs also die Zähigkeit des S beruht auf der Ggw. von SO_2, die im S gel. oder mit ihm verbunden ist. (Ann. Chim. Phys. [7] **24**. 491—574. Dezbr. 1901.) HENLE.

D. Beljankin, *Über die Allotropie des Tellurs.* Vf. hat gefunden, dafs das von BERTHELOT (Ann. Chim. Phys. [6] **14**. 92) als amorph bezeichnete Te, welches aus alkal. Lsg. erhalten wird, thatsächlich aus mikroskopischen Rhomboedern besteht. Die Widersprüche, welche bisher in den Gröfsen der spezifischen Wärmen bestanden, fallen hierdurch hinweg. Es wurden folgende DD^{18-22}. bestimmt: Amorphes Te (aus saurer Lsg. durch SO_2 erhalten) 6,015 ± 0,031. Gewöhnliches krystallisiertes Te (I) 6,338 ± 0,025. Krystallinisches Te (II; das amorphe BERTHELOT's aus alkal. Lsg.) 6,157 ± 0,035. Aufserdem nimmt Vf. als ziemlich wahrscheinlich die Existenz einer dritten krystallinischen Modifikation des Tellurs an. Die drei ersteren Modifikationen wurden bis 430° langsam erhitzt. Amorphes Te wird dabei dichter; Te II nimmt an Dichte ab; Te I bleibt unverändert. In beiden ersteren Fällen ist die Ursache die R. der neuen Modifikation.

Die Annahme TÖPLER's, dafs der F. des Tellurs bei 420° liegt, widerspricht dem von anderen Forschern gefundenen Werte 452—455°. Daher sind die von TÖPLER (Ann. der Physik **1894**. 363) gemachten Beobachtungen wohl eher als auf eine neue

Modifikation hindeutend zu betrachten, als auf die Existenz zweier flüssigen. Ebenso sprechen gegen die Beobachtungen BERTHELOT's (l. c.), bei denen er die Entstehung eines Gemisches annimmt, falls geschmolzenes Te schnell abgekühlt wird, dessen eigene thermochemische Daten. Auch hier liegt wohl eine neue Modifikation vor. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 670—76. 10/12. [September] 1901. Dorpat. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

Karl Garzarolli-Thurnlackh, *Zur Kenntnis der Umsetzung zwischen Ozon und Jodkaliumlösungen.* Die vom Vf. ausgeführte Unters. über die Einw. von Ozon auf neutrale KJ-Lsgg., wobei des näheren auch auf die Arbeiten von BRUNCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1832; 2999; C. **1900**. II. 286. 1213) und PÉCHARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1705; C. **1900**. II. 159) eingegangen wurde, ergab folgendes. Unter den vom Vf. gewählten Bedingungen — es wurden bestimmte Volume ozonhaltigen O momentan, bezw. innerhalb sehr kurzer Zeit zur Einw. gebracht — wird eine konz. KJ-Lsg. durch Ozon in der Weise oxydiert, daſs sich 5 Minuten nach der Einw. in der Reaktionsfl. freies Jod, KOH, Kaliumhypojodit, Kaliumjodat und Kaliumperjodat vorfinden. Durch die Einw. einzelner dieser Verbb. auf einander verschwindet nach längerer Zeit das Hypojodit vollständig, das Perjodat zum gröſsten Teil, während verhältnismäſsig gröſsere Mengen von Jod neben KOH erhalten bleiben, und die Menge des Jodats beträchtlich zunimmt. Der Beweis für die Ggw. von Perjodat wurde vom Vf. in der Weise erbracht, daſs er die Reaktionsfl. sofort in überschüssige Silberlsg. brachte, den entstandenen gelben Nd. abfiltrierte, auswusch, mit NaCl-Lsg. digerierte, die vom AgCl abgetrennte, alkal. reagierende Fl. mit KJ-Lsg. versetzte und darauf mit CO_2 behandelte. Beim Einleiten der CO_2 schied sich sofort freies Jod ab.

Beim Einleiten von Ozon in eine KJ-Lsg. sind die Bedingungen für die B. des Perjodats günstiger, für die B. des Hypojodits aber ungünstiger, als bei der vom Vf. gewählten Versuchsanordnung; es werden daher die Reaktionsprodd. dieselben, ihre Mengenverhältnisse voraussichtlich verschieden sein. — Weder Kaliumsuperoxyd, noch Wasserstoffsuperoxyd sind bis jetzt unter den Reaktionsprodd. wirklich nachgewiesen worden (vgl. BRUNCK l. c.), und es sind nach Ansicht des Vf.'s daher auch keine zwingende Gründe vorhanden, ihre Entstehung anzunehmen. Die bei der Einw. von Ozon auf KJ gelegentlich auftretenden Nebel enthalten ein auf Kaliumarsenit einwirkendes Jodoxyd.

Ozon und Bromkaliumlösungen: Die Wirkung des Ozons auf KBr besteht, wie man nach einigen vorläufigen Verss. des Vf.'s annehmen kann, im wesentlichen darin, dieses zu Hypobromit zu oxydieren, wobei sich gleichzeitig in geringer Menge freies Brom bildet. Das vorhandene Bromat dürfte zum Teil direkt gebildet werden, zum Teil auch aus dem Hypobromit stammen. (Monatshefte f. Chemie **22**. 955—75. November [4/7.*] 1901.) DÜSTERBEHN.

O. Gottheil, *Arsen als Verunreinigung in Ammoniakflüssigkeit.* Vf. fand in als chemisch rein bezeichnetem, 25%ig. Salmiakgeist 0,057% As_2O_3 und bezeichnet es im Anschluſs hieran als wünschenswert, daſs im Arzneibuch auch eine Prüfung des mit HCl angesäuerten Salmiakgeistes durch H_2S verlangt werde. (Pharm. Ztg. **46**. 992. 14/12. 1901.) DÜSTERBEHN.

K. C. Browning, *Mitteilung über Phosphorsuboxyd.* Vf. hat folgende Darstellungsmethoden des sogenannten Phosphorsuboxyds untersucht: 1. die Oxydation von Phosphor in festem Zustand und in Lsg. durch mit CO_2 verd. Luft. 2. Die Einw. von Metallen auf Phosphoroxychlorid, und 3. die Einw. von Acetanhydrid auf Natriumhypophosphit. Die Resultate bestätigen im wesentlichen die von CHAPMAN und LIDBURY (J. Chem. Soc. London **75**. 973; C. **99**. II. 1041) und von BURGESS

und CHAPMANN (J. Chem. Soc. London **79**. 1235; C. **1901**. II. 1295) erhaltenen, wenn auch der Vf. glaubt, dafs das Suboxyd unter gewissen Bedingungen existieren kann. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 243. 14/12. [5/12.*] 1901.) FAHRENHORST.

William Ramsay, *Bemerkung über die vermutete Bildung eines höheren Wasserstoffoxyds als das Dioxyd.* (J. Chem. Soc. London **79**. 1224—26. Dezember. London. University College; C. **1902**. I. 13.) FAHRENHORST.

Carlo Rossi, *Gesättigte Lösungen von Salzen analoger Reihen.* Bei einem Vergleich der Löslichkeitskoeffizienten der Salze analoger Reihen (vgl. Tabelle) fand Vf., dafs das Verhältnis zwischen den Molekulargewichten von 2 Salzen ein Multiplum des Verhältnisses zwischen den entsprechenden Löslichkeitskoeffizienten bei einer bestimmten Temperatur ist. Vf. exemplifiziert dies eingehender an den Salzen $BaCl_2$ (Mol.-Gew. 208), $SrCl_2$ (Mol.-Gew. 158) und $CaCl_2$ (Mol.-Gew. 111) mit den bezüglichen Lösungskoeffizienten bei 20°: 35,7, 53,9 u. 74,01, u. beträgt bei $BaCl_2 : SrCl_2$ und $SrCl_2 : CaCl_2$ das Verhältnis der Molekulargewichte das Zweifache, bei $BaCl_2 : CaCl_2$ das Vierfache des Verhältnisses der Koeffizienten. (Der Krystallwassergehalt

Reihe der Salze:	Salzpaar	Molekulargewicht	Löslichkeitskoeffizient [1])	Verhältnis zwischen dem Molekulargewicht I.	Verhältnis zwischen dem Löslichkeitskoeffizienten II.	Verhältnis I. ist das Vielfache von II.	Differenz
Bromide von Erdalkalien	$BaBr_2$	297,32	98,03	1,201	1,117	1	0,034
	$SrBr_2$	247,52	87,71 [2])				
„ „ „	$BaBr_2$	297,32	98,03	1,417	0,784	2	0,031
	$CaBr_2$	199,92	125 [2])				
„ „ „	$SrBr_2$	247,52	87,71	1,238	0,701	2	0,168
	$CaBr_2$	199,92	125 [2])				
Nitrate von Erdalkalien	$Ba(NO_3)_2$	261,4	9,2 [3])	1,235	0,1256	10	0,021
	$Sr(NO_3)_2$	211,6	70,8				
Alkalichloride	KCl	74,5	29,2 [4])	1,75	0,45	4	0,05
	LiCl	42,47	63,6				
Alkalibromide	KBr	119	53,48	1,368	0,373	4	0,124
	LiBr	87	143 [5])				
Alkalijodide	KJ	166	209	1,23	0,43	3	0,06
	LiJ	134	476 [6])				
Kobalt u. Nickelsulfat .	$CoSO_4$	155,06	60,4	1,001	1,055	1	0,054
	$NiSO_4$	154,76	57,2 [7])				

[1]) Unter Löslichkeitskoeffizient ist die Menge Substanz in Grammen zu verstehen, die sich bei einer gegebenen Temperatur in 100 g W. löst. — [2]) KREMERS bei 10° C. — [3]) LANDOLT und BÖRNSTEIN, Tabellen. Bei 10° C. — [4]) MENDELEJEFF bei 0° C. — [5]) Chemikerkalender bei 0° C. — [6]) Ebenda bei 100° C. — [7]) Ebenda bei 60° C.

der Salze bleibt hierbei, da es sich um Lsgg. handelt, unberücksichtigt.) Demgemäfs sind die gesättigten Lösungen von Salzen einer analogen Reihe bei ein und derselben Temperatur äquimolekulare Lösungen (das Verhältnis zwischen den Molekulargewichten und den Löslichkeitskoeffizienten ist gleich 1) oder aber es besteht ein einfaches Verhältnis zwischen der Zahl der Moleküle der verschiedenen Salze, die sich in der gleichen Zahl Moleküle W. lösen. Natürlich ergeben sich bei gleicher Temperatur dieselben Verhältniszahlen für die zur Lsg. von 1 Gramm-Mol. nötige Menge W., z. B. bei 20° C. 1 Mol. $BaCl_2$:

1 Mol. $SrCl_2$: 1 Mol. $CaCl_2$ = 32 : 16 : 8 Mol. W. = 1 : 2 : 4 etc.; ferner ist auch das Verhältnis zwischen den Molekularvolumen ein Vielfaches des Verhältnisses zwischen den Volumen der Löslichkeitskoeffizienten, z. B. bei $BaCl_2$: $SrCl_2$ = 1,04 (Verhältnis der Molekularvolumen 54,2 : 51,7) : 0,52 (Verhältnis zwischen den Volumen der Löslichkeitskoeffizienten 9,27 : 17,61). Das Molekularvolum gesättigter Salzlsgg. analoger Reihen ist bei einer bestimmten Temperatur eine Konstante. Derartige gesättigte Lsgg., die ein Ion gemeinsam und ferner ein anderes im Sinne des periodischen Systems analoges Ion enthalten, stellen bei einer bestimmten Temperatur die Konstitution wahrer chemischer Verbb. dar, die flüssig und leicht dissociierbar sind. Das System W. + Salz $\rightleftarrows$ gesättigte Lsg. wird durch die geringste Temperaturänderung zerstört. Vf. erörtert noch weiter den Charakter der gesättigten Lsgg. der Salze analoger Reihen als wahrer chemischer Verbb., doch mufs diesbezüglich auf das Original verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 502—10. 13/12. [13/8.] 1901.) ROTH.

F. Willy Hinrichsen, *Über das Verbindungsgewicht des Calciums.* Die Bestimmung erfolgte durch Erhitzung von Doppelspat und Wägung des daraus entstandenen Calciumoxyds. Der Doppelspat enthielt 0,032% Eisenoxyd, das bei der Berechnung berücksichtigt wurde, keine Kieselsäure und Magnesia. Die Erhitzung des Kalkspats erfolgte in einem Platintiegel, der sich in einem elektrischen Ofen von C. TIMME befand, durch welchen Temperaturen von 1200—1400° geliefert werden. Nach Reduktion auf den leeren Raum ergab sich, bezogen auf O = 16, C = 12 das Atomgewicht des Calciums zu 40,142. (Z. physik. Ch. **39**. 311—12. 13/12. 1901. Berlin. II. chem. Inst. d. Univ.) BODLÄNDER.

P. Melikow u. B. Klimenko, *Praseodymperoxyd und -dioxyd.* Vff. bestätigen den basischen Charakter der beiden Oxyde und die Unmöglichkeit, das Pr im periodischen System zwischen Nb und Ta zu stellen. — Wird Pr-Sulfat oder -Nitrat in H_2O_2 gel. und mit KOH gefällt, so fällt ein gelatinöser, bleichgrüner Nd. von wahrscheinlich *Praseodymtrisuperhydrat*, $Pr(OOH)_3$, aus, welcher aber bei diesem Bildungsprozefs O_2 verliert und die *Verbindung* $Pr(OH)_3(OOH)$ bildet. Das Peroxyd selbst ist Pr_2O_5. Verdünnte Schwefelsäure bildet aus dem Hydrat $Pr(OH)_3(OOH)$, Wasserstoffsuperoxyd, konzentrierte Ozon. Dieses Pr-Hydrat oxydiert Kaliumhydrat in wss. Lsg. zu Kaliumperoxyd, dagegen Mangansalze in Ggw. von HNO_3 nicht zu Permangansäure.

PrO_2 ist kein eigentliches Peroxyd. Es giebt mit verd. H_2SO_4 nicht Wasserstoffsuperoxyd, sondern Ozon. Dagegen oxydiert es in Ggw. von HNO_3 $MnSO_4$ zu Übermangansäure. — Pr_2O_5 ist nach dem Typus des H_2O_2 gebaut, PrO_2 dagegen nicht. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 663—66. 10/12. [2/6.] 1901. Odessa. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

N. Kurnakow und **N. Puschin**, *Über die Legierungen des Thalliums.* Mit einem Hinweis auf frühere Arbeiten (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 927; C. **1900**. I. 584) erörtern die Vff. die zweifache Natur des Thalliums, welche sich auch in seinen Legierungen kundgiebt. In der vorliegenden Arbeit sollen die Resultate erörtert werden, welche sich bei der Untersuchung der Schmelztemperaturen von Legierungen des Thalliums mit: 1. Na und K und 2. mit Sn, Cd und Hg ergaben.

Die Schmelzkurve der Legierung Na + Tl hat folgende besondere Punkte:

	Verhältnis der Atome Na : Tl	Temperatur
Eutektischer Punkt A	12,89 : 1	64°
Übergangspunkt B	6,11 : 1	78,0°
Übergangspunkt C	2,37 : 1	159,0°
Maximale Schmelztemperatur . . .	1 : 1	305,8°
Eutektischer Punkt D	1 : 1,73	238,0°

Unter Benutzung des früher von einem der Vff. (l. c.) angewandten Verfahrens kann man aus der Lage der betreffenden Übergangspunkte auf die Existenz folgender Verbb. schliefsen:

Na_nTl; $6{,}11 > n > 2{,}37$ (Na_6Tl)
Na_nTl; $2{,}37 > n > 1$ (Na_2Tl)
NaTl.

Die Verb. NaTl ist durch baumähnliche, verzweigte Formen charakterisiert. Sie reagiert mit der Luftfeuchtigkeit nur langsam. — Die Schmelzkurve der Legierungen von K mit Tl weist die folgenden besonderen Punkte auf:

	Verhältnis der Atome K : Tl	Temperatur
Übergangspunkt E	2,03 : 1	242,2°
Dietektischer Punkt N.	1 : 1	335,0°
Eutektischer Punkt F	1 : 6,31	172,5°

Die Vff. schliefsen aus diesen Unterss. auf die Existenz der Verbb. K_2Tl und TlK. Die letztere krystallisiert in spröden Würfeln, welche mit der Luftfeuchtigkeit nur langsam reagieren.

Die Diagramme der Legierungen von Tl mit Sn u. Cd bestehen aus je 2 Linien, welche sich in den eutektischen Punkten schneiden:

Eutektische Punkte	Atomverhältnis	Temperatur
Legierung von Sn und Tl	Sn : Tl = 2,2 : 1	170,2°
Legierung von Cd und Tl	Cd : Tl = 1 : 2,67	203,5°

Die Kurven dieser Thalliumlegierungen zeigen grofse Ähnlichkeit mit denen der entsprechenden Bleilegierungen.

Die Schmelzkurve des Thalliumamalgams unterscheidet sich von denjenigen der eben angeführten Legierungen durch die Existenz eines zwischenliegenden Maximums (bei 15° u. 33,33 Atomprozenten Tl). Der mittlere Kurvenzweig gehört augenscheinlich einer besonderen Verb. $TlHg_2$ an; sie schmilzt ohne Zers. und ist den Alkaliamalgamen, $NaHg_2$ u. KHg_2, analog zusammengesetzt. — Die eutektische Legierung hat den niedrigsten an metallischen Objekten beobachteten F. (bei −60° und 8,34 Atomprozenten Tl). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 565—88. 15/11. 1901. St. Petersburg. Lab. des elektrotechn. Inst.) Lutz.

N. Kurnakow und **N. Puschin**, *Über die Schmelztemperaturen der Natriumkaliumlegierungen.* Die Schmelzkurve zerfällt durch den Übergangspunkt A und durch den eutektischen Punkt B in 3 Teile (s. die folgende Tabelle).

Die beiden äufseren Abschnitte stellen die Erniedrigung der Schmelztemperaturen des K und Na vor bei der Lag. des einen Metalles in dem anderen. Der mittlere

	Atomverhältnis Na : K	Temperatur
Übergangspunkt A	1,5 : 1	6,71°
Eutektischer Punkt B	1 : 2,0	—12,58°

Teil der Kurve entspricht einer bestimmten Verb. Na_nK, deren wahrscheinliche Zus. aus der Lage des Übergangspunktes A zu ermieren ist. n ist gleich oder gröfser als 1,5, was zur Formel Na_2K_2 oder Na_2K führt. Dieses Resultat steht im Widerspruch mit den Forschungsergebnissen von JOHANNIS (Ann. Chim. Phys. [6] **12**. 383; C. **87**. 1535), der durch Best. der Bildungswärmen der Legierungen von Na u. K zur Formel NaK_2 gelangte. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 588—92. 15/11. 1901. St. Petersburg. Lab. d. elektrotechn. Inst.) LUTZ.

Léon Guillet, *Beitrag zum Studium der Zinnaluminiumlegierungen.* In der früher beschriebenen Weise (C. **1901**. II. 89) liefs Vf. Aluminium auf Zinnsäure einwirken u. isolierte aus den Reaktionsprodd. zwei schön krystallisierende *Aluminiumzinnlegierungen* von der Zus. Al_4Sn und AlSn. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 935—37. [2/12. 1901.*].) HESSE.

O. Boudouard, *Über die Aluminiummagnesiumlegierungen.* Aufser den beiden früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1325; C. **1901**. II. 89) vermuteten Legierungen $AlMg_2$ und AlMg konnte Vf. noch eine dritte Legierung Al_4Mg isolieren. Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente unter Abänderung des Al-Gehalts von 0—100% wurden 9 Proben dargestellt und unter dem Mikroskop untersucht. Die verschiedenen *Aluminiummagnesiumverbindungen* wurden in folgender Weise isoliert. Verb. $AlMg_2$: Die durch Schmelzen von 30 Al und 70 Mg erhaltene Metallkugel wurde mit 10%iger NH_4Cl-Lsg. behandelt, wobei unter Gasentw. die neue Verb. $AlMg_2$ als schweres Krystallpulver, D. 2,03, sich niederschlägt. — Verb. AlMg. Darst.: Die Schmelzen von 40 Al mit 60 Mg und 50 Al mit 50 Mg wurden mit 10%iger NH_4Cl-Lsg. behandelt. D. 2,15. — Verb. Al_4Mg. Darst.: Die Schmelze von 70 Al mit 30 Mg wird mit 10%iger HCl behandelt. D. 2,58. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1003—5. [9/12. 1901.*].) HESSE.

Henri Gautier, *Über die Legierungen von Strontium mit Zink und Kadmium.* 100 g Na und 200 g eines Gemisches gleicher Teile Chlorstrontium und Chlorzink werden auf Rotglut in einem Eisentiegel erhitzt. Die Legierung von Na, Zn u. Sr, welche hierbei entsteht, wird in kleinen Stücken zur Entfernung des Na mit absol. A. behandelt. Die dadurch erhaltene *Strontiumzinklegierung* enthält 12—14% Sr, verändert sich leicht an der Luft. Bessere Ausbeuten werden bei Anwendung von 100 g Zn, 50 g Na und 200 g Jodstrontium erhalten. Der Vers., aus der *Zinkstrontiumlegierung* das Zn abzudestillieren, gelang nicht, da Sr und Zn sich gleichzeitig verflüchtigten. — Die in analoger Weise dargestellte *Kadmiumstrontiumlegierung* mit 18—20% Sr konnte durch Abdestillieren des leichter flüchtigen Sr bei 250—300° reicher an Sr gemacht werden. Durch 3-stündiges Erhitzen einer 20%igen Legierung wurde eine 28%ige, durch eintägiges Erhitzen eine 45%ige *Strontiumkadmiumlegierung* erhalten. Diese metallglänzende Legierung oxydiert sich leicht an der Luft, zers. W. schnell, verbrennt im O-Strom und beim Erhitzen mit S, absorbiert H bei Dunkelrotglut unter B. von *Strontiumhydrür* SrH_2, weifse, leicht veränderliche M. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1005—8. [9/12. 1901.*].) HESSE.

Organische Chemie.

W. Ipatjew, *Pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 632—43. — C. **1901**. II. 1247.) DAUGE.

Arthur Michael, *Zur Kenntnis des Additionsabspaltungsgesetzes.* Darunter versteht man den Zusammenhang zwischen der Leichtigkeit der Addition von Addenden an ungesättigte Verbb. und der Leichtigkeit der Abspaltung derselben aus den gebildeten Prodd. Dieser Zusammenhang kommt durch folgende Gesetzmäßigkeiten zum Ausdruck: „Ist bei der Addition eines Addenden an eine ungesättigte Verb. die Entstehung von zwei isomeren oder stereomeren Prodd. der Theorie nach möglich, so ist von den beiden dasjenige, welches bei dem Vorgang gänzlich oder zum größeren Teil entsteht, auch das am leichtesten in die Muttersubstanz durch Abspaltung wieder zurückführbare Prod." „Vergleicht man die Additionsprodd. homologer ungesättigter Verbb., so zeigt sich, daß aus demjenigen Prod., welches durch Addition leichter gebildet wird, der Addend auch leichter abgespalten wird, vorausgesetzt, daß die an der Addition beteiligten Kohlenstoffatome direkt nur mit C und H verbunden sind." Das Gesetz ist auf struktur- und stereochemische Rkk. allgemein anwendbar. Für ersteren Fall sei die reichliche B. von sekundärem Propyljodid und geringe B. von n. Jodid aus Propylen und HJ erwähnt, im Einklange mit der leichteren Zersetzlichkeit des sekundären Jodids in Propylen und HJ. Ferner addiert Propylen HJ schwieriger als Isobutylen, wie auch das tertiäre Butyljodid leichter HJ verliert. Als stereochemisches Beispiel führt Vf. die leichte B. von Chlorfumarsäure bei der Addition von HCl an Acetylendicarbonsäure an, im Einklange mit dem Befunde, daß HCl leichter aus Chlorfumarsäure als aus Chlormaleïnsäure abgespalten wird. Vf. hat dann nachgewiesen, daß dieselben Beziehungen auch bei den β-Bromzimmtsäuren herrschen. Vf. hat ferner die Addition von Brom an Tetrolsäure studiert. PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1877) hatte im Dunkeln und in Chloroformlösung nur die labile, bei 94° schm. Dibromcrotonsäure erhalten; Vf. fand, daß auch die bei 120° schm. isomere S. gebildet wird. Die Entbromierung erfolgt dem Gesetz gemäß. Vf. erblickt in der Anwendung des Gesetzes ein Mittel zur Entscheidung der für die Stereochemie wichtigen Frage, ob das bei einer solchen Rk. entstehende Prod. direkt aus den Komponenten oder erst durch Umlagerung eines labilen in ein stabiles Prod. entstanden ist. Ferner wurden Dibrombernstein- und Dibrompyroweinsäureester von diesen Gesichtspunkten aus untersucht.

Experimenteller Teil. Mit **T. H. Mighill** wurden Entbromierungsversuche mit Äthylen-, Propylen- und Isobutylenbromid angestellt. Die Bromide in 10%iger äth. Lsg. wurden mit Zn-Spänen im Verhältnis von 1 oder 2 Molekülen im Wasserbade erhitzt. In den von den Zn-Rückständen abgegossenen, nach dem Verjagen des Lösungsmittel mit W. aufgenommenen Reaktionsprodukten wurde unter Zufügung der salpetersauren Zinklsgg. der Bromgehalt titrimetrisch nach VOLHARD ermittelt. Aus einer Tabelle ist ersichtlich, daß Zn viel leichter auf Isobutylenbromid einwirkt als auf Propylenbromid, und wiederum leichter auf letzteres als auf Äthylenbromid. So betrug z. B. nach $1^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 36° beim Äthylenbromid die Menge des freigesetzten Br 3,2%, beim Propylenbromid 35,9%, beim Isobutylenbromid 67,7%. — Entbromierung von Dibrombernsteinsäure- und Dibrompyroweinsäureäthylester. Die Verss. wurden analog den vorhergehenden angestellt u. ergaben, daß Brom mittels Zn leichter aus letzterem Ester abgespalten wird. — Addition von Brom an Tetrolsäure. PINNER fand, daß im Dunkeln und in wss. oder Chlf.-Lsg. nur die bei 94° schm., im Sonnenlicht die bei 120° schm. Dibromcrotonsäure, im diffusen Licht ein Gemisch beider entsteht.

Da ferner durch HBr im Lichte eine Umlagerung der niedriger in die höher schm. S. stattfindet, so schloſs PINNER, daſs erstere das eigentliche Additionsprod. sei. Vf. wiederholte diese Verss. u. benutzte, um die Entstehungsverhältnisse der SS. zu bestimmen, ihre Bleisalze zu ihrer Trennung. In Betreff der B. des Tetrolsäureallodibromids (94°) (vgl. C. **1901**. II. 1307) durch Bromaddition in wss. Lsg. und im Dunkeln fand Vf., daſs sich 52—55% bei 94° schm. S. bilden neben einer nach Akroleïn riechenden Substanz. Daneben entstanden 15—20% einer festen, bei 40—84° schm. Verb., von der Vf. annimmt, daſs sie aus zunächst gebildetem *Tetrolsäuredibromid* herstamme. Jedenfalls verlaufe die Rk. komplizierter, als PINNER annimmt. Im Sonnenlicht und in wässeriger Lösung verläuft die Rk. noch weniger einheitlich. Man erhält nur etwa die Hälfte der im Dunkeln gewonnenen Menge an Dibromid. Die FF. zeigten, daſs keine einheitlichen Verbb. vorlagen. Dagegen konnte mit Hilfe der Bleisalze nachgewiesen werden, daſs ein Gemenge der beiden Dibromcrotonsäuren vorlag. — Es wurde ferner nachgewiesen, daſs durch HBr und in Chloroformlösung auch im Dunkeln 50% der bei 94° schm. Dibromsäure in das höher schm. Stereomere umgelagert werden. Daher war zu erwarten, daſs bei der Addition von Brom in Chloroformlösung im Dunkeln ein Gemenge beider Dibromcrotonsäuren gebildet werde. In der That enthielt das Gemenge 60% der bei 120° schm. S. — Am Lichte erfolgt die Addition in Chloroformlösung rasch. Die FF. der gebildeten Prodd. liegen zwischen 20—30°. Es konnte durch Krystallisation reine, bei 119—120° schm. S. gewonnen werden, die gebildeten Mengen blieben jedoch weit hinter der Theorie zurück. — Entbromierung der stereomeren α-β-Dibromcrotonsäuremethylester. Sie wurden aus den Ag-Salzen der entsprechenden SS. mit Jodmethyl dargestellt. *Ester der bei 94°* schm. S. ist eine farblose Fl., Kp_{11}. 94°. *Ester der bei 120°* schm. S.: Farblose Fl., Kp_{14}. 102—104°. Die Verss. ergaben, daſs die Leichtigkeit der Entbromierung bei ersterem $1^1/_2$-mal gröſser ist als bei letzterem. — Halogenwasserstoffabspaltung aus den *β-Bromzimmtsäuren*. Bei der Addition von HBr an Phenylpropiolsäure entstehen die bei 159° schm. und bei 134° schm. β-Bromsäure, erstere in überwiegender Menge. Die alkal. Lsgg. durften nicht erwärmt werden. Zur Anwendung kamen 33%ige Lsgg., welche auf 1 Mol. S. 2 Mol. KOH enthielten. Nach 20 Stdn. bei 17—20° waren z. B. 22,3% S., F. 159°, und 9% S., F. 134°, zersetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4215—26. 28/12. [30/11.] 1901. TUFT's College. Mass. U. S. A.) HÖNIGSBERGER.

A. Baschieri, *Einwirkung einiger Oxydationsmittel auf das Acetylen.* (Gaz. chim. ital. **31**. II. 461—72. — C. **1900**. II. 528.) ROTH.

Marcel Guédras, *Über eine praktische Methode zur Darstellung von Trichlorbutylalkohol.* Setzt man ein Gemisch von gleichen Vol. Chlf. und Aceton tropfenweise zu KOH und erwärmt auf 30°, später auf 50—60°, so entsteht *Trichlorbutylalkohol* nach der Gleichung:

$$CHCl_3 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + KOH = CCl_3 \cdot C(CH_3)_2OH + KOH.$$

Der Trichlorbutylalkohol krystallisiert in weiſsen, campherartig riechenden Krystallen, F. 80—81°, Kp. 167°, unl. in k. W., l. in 50 Tln. h. W., ll. in Ä., A., Chlf. etc. Verd. und konz. Alkalien sind ohne Einw. Der Trichlorbutylalkohol ist ein lokales Anästheticum und besitzt antiseptische Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1011. [9/12. 1901.*].) HESSE.

Arthur Michael, *Zur Kenntnis der Substitutionsvorgänge in die Fettreihe.* Das erste Stadium einer chemischen Umsetzung besteht nach KEKULÉ in gegenseitiger Anziehung der aufeinander wirkenden Moleküle, derart, daſs sie gewissermaſsen zu Doppelmolekülen verschmelzen, worauf, unter Ausgleich der chemischen atomaren

Verwandtschaften, ein Zerfall in wenigstens zwei Moleküle erfolgt. Vf. hält diese Anschauung für die richtige und verwirft die Hypothese, als handle es sich bei den Substitutionsvorgängen um einen direkten Austausch gewisser Atome. Wegen der Einzelheiten der längeren theoretischen Diskussion über diesen Punkt muſs auf das Original verwiesen werden. Im experimentellen Teil der vorliegenden Untersuchung wird das Verhalten von Brom u. Chlor zu Hexan und einbasischen Fettsäuren, vom Standpunkte des sogenannten Verteilungsprinzips (J. pr. Chem. [2] **60**. 343—56; C. **99**. II. 1097) studiert. Auch wegen der theoretischen Betrachtungen über die experimentellen Resultate, verweisen wir auf das Original.

Gemeinschaftlich mit **W. W. Garner**. *Einwirkung von Brom auf Hexan.* Die B. von Hexan aus Propyljodid und Natrium wird durch die Ggw. von Acetonitril erleichtert. Bei der Einw. vom Brom auf Hexan nach SCHORLEMMER entsteht in geringen Mengen *1-Bromhexan* neben *3-Bromhexan* und hauptsächlich *2-Bromhexan*. Die Bromhexane werden charakterisiert durch Überführung in die betreffenden AA. u. Oxydation zu den zugehörigen Aldehyden oder Ketonen.

Mitbearbeitet von **W. H. Graves**, *Verhalten der Monobromsäuren der dritten und vierten Fettreihe und ihrer Äthylester gegen Wärme.* Bei der Bromierung der Buttersäure erhalten Vff. nur *α-Brombuttersäure*, Kp_{12}. 105—107°. Der dieser S. entsprechende Äthylester siedet bei 177,5° und wird weder durch längeres Sieden, noch durch Fraktionieren umgelagert. *α-Bromisobuttersäure* liefert, nach der Methode von FITTIG und ENGELHORN behandelt, nur 20,9% Methakrylsäure, während die erstgenannten Autoren 40,8% erhalten haben. *α-Bromisobuttersäureäthylester*, Kp. 161,5°, verwandelt sich bei längerem Erhitzen nur zu sehr geringem Teile in das *β*-Derivat. — *α-Brompropionsäure*, Kp_{10}. 95—96°, lagert sich nur bei sehr langem Erhitzen auf 120—130° in geringer Menge in *β*-Derivat um. *α-Bromvaleriansäureäthylester*, Kp_{22}. 92—94°, Kp. 194,5°, lagert sich beim Erhitzen höchstens in geringem Maſse in *β*-Derivat um.

Gemeinschaftlich mit **W. W. Garner**, *Einwirkung von Chlor und Brom auf die Chloride monobasischer Fettsäuren.* Vff. verwenden zum Chlorieren eine Lsg. von Chlor in CCl_4 und chlorieren im Sonnenlicht. So erhält man aus Propionylchlorid hauptsächlich *β-Chlorpropionylchlorid*, $C_3H_4OCl_2$, Kp_{100}. 82—82,5°, und aus Propionsäure selbst ein Gemenge von viel *β*-Chlorpropionsäure und weniger *α*-Chlorpropionsäure. Bei der Einw. von Chlor auf Butyrylchlorid entstehen etwa 60% *β-Chlorbutyrylchlorid*, Kp_{41}. 67—69°, und etwa je 20% *α-Chlorbutyrylchlorid* und *γ-Chlorbutyrylchlorid*, Kp. 173—174°. Nebenbei entsteht auch etwas *Dichlorbutyrylchlorid*, $C_4H_6OCl_2$, Kp_{12}. 98—100°. Bei der Einwirkung von Chlor auf Isobutyrylchlorid entstehen etwa 60—70% *α-Chlorisobutyrylchlorid*, Kp. 126—127° und ca. 30 bis 40% *β-Chlorisobutyrylchlorid*, Kp. 171—172°. Bei der Einw. von Chlor auf Isovalerylchlorid entsteht hauptsächlich *β-Chlorisovalerylchlorid*, Kp_{10}. 104—104,5°, neben *α-Chlorisovalerylchlorid* und wahrscheinlich *γ*-Chlorisovalerylchlorid. Bei der Einw. von Brom auf Butyrylchlorid entsteht neben *α-Brombutyrylchlorid* u. *β-Brombutyrylchlorid* eine hellrote, krystallisierende Substanz, F. 40—42°, welche nur noch Brom und kein Chlor mehr enthält, so daſs hier das Brom das Chloratom völlig verdrängt zu haben scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4028—58. 7/12. [19/11.] 1901. TUFT's College Mass. U.S.A.) FROMM.

D. Holde und **M. Stange**, *Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten.* (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **19**. 110—15. — C. **1901**. II. 492.) ROTH.

D. Holde, *Die Natur der festen Säuren des Olivenöls.* (Vergl. vorst. Ref.) Bei der erneuten Unters. der festen SS. des Olivenöls durch ihre fraktionierte Fällung nach HEINTZ mittels Magnesiumacetat nebst Schmelzpunkts- u. Molekulargewichts-

bestimmungen der einzelnen Fraktionen unter entsprechender Vergleichung mit zwei künstlichen Gemischen von je 1 Mol. Stearinsäure, F. 69°, u. Palmitinsäure, F. 62,1°, ergab sich die Abwesenheit des letzteren Gemisches in den festen Olivenölsäuren. Die Fraktionen der Olivenölsäuren zeigten durchweg gleiche, bezw. nur innerhalb der normalen Fehlergrenzen schwankende Molekulargewichte, die auf die einheitliche Bruttoformel $C_{17}H_{34}O_2$ hindeuten; die Konstitution dieser Säure bedarf noch der Aufklärung. Jedenfalls ist erwiesen, daſs in den festen SS. der untersuchten Olivenöle kein Oleopalmitostearin, sondern ein Glycerid der Formel $C_3H_5(C_{16}H_{33}O_2)(C_{17}H_{33}O_2)_2$ vorliegt. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **19**. 115—17. Abteilung für Ölprüfung.) ROTH.

V. Grignard, *Über gemischte Organomagnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen von Säuren, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **24** 433—90. — C. **1900**. II. 33; **1901**. I. 612. 820. 1321; II. 622) HENLE.

G. B. Simoncini, *Über eine angebliche Bereitungsweise von Acetolalkohol* Die Einw. von feuchtem Silberoxyd auf Monobromaceton, Kp_{40}. 72—77°, verläuft kaum in der von EMMERLING und WAGNER (LIEBIG's Ann. **204**. 27) angenommenen Weise. So hat Vf. bei einer Wiederholung der Verss. dieser Forscher unter nur unwesentlichen Änderungen die von ihnen behauptete Ggw. von Acetolalkohol in den stark reduzierenden wss. Lsgg. der Reaktionsprodd. nicht bestätigen können, da es nicht gelang, die von PERATONER und LEONARDI (Gaz. chim. ital **30**. I. 565; C. **1900**. II. 385) beschriebenen Derivate des Acetolalkohols daraus zu gewinnen. Die bei der Rk. entstehenden, schwer trennbaren Gemische enthalten gelbgefärbte, schwach saure Öle, Kp_{40}. 45—120°, mit reduzierenden Eigenschaften, die durch die Ggw. von Aldehyden, nachweisbar auch nach RIMINI mittels Benzolsulfohydroxamsäure, erklärt werden. Auch in den wss. Lsgg. sind geringe Mengen dieser aldehydartigen Prodd. anzunehmen, deren Natur, ob Polymere von Form- oder Acetaldehyd(?), sich bisher nicht feststellen lieſs. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 496—501. 13/12. [August] 1901. Palermo. K. Univ. Allgem. chem. Inst.) ROTH.

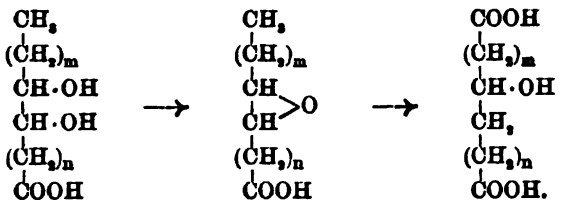
K. J. P. Orton, *Benzoylierung von fetten Säuren in Gegenwart von Ammoniak. Bildung von Amiden.* (J. Chem. Soc. London **79**. 1351—56. Dezember. St. Bartholomews Hospital and College, E. C. — C. **1902**. I. 25.) FAHRENHORST.

G. Albo, *Über ein Kondensationsprodukt der Buttersäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Dest. einer längere Zeit aufbewahrten reinen Buttersäure verwandelte sich die höhere Fraktion, Kp. 158—160°, die zufällig einige Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt blieb, in eine weiſse gelatinöse *Masse*, die nach dem Waschen mit Ä. u. nach dem Trocknen auf dem Wasserbade ein amorphes, weiſses Pulver der Zus. $C_{12}H_{22}O_6$, sich über 220° zers., wl. in W., l. in A. u. Alkalien, unl. in Ä. u. Bzl., bildet. Vf. betrachtet auf Grund der Zus. ihrer Salze u. ihres Verhaltens bei der Titration diese Verb. als eine dreibasische S., die höchstwahrscheinlich ein Polymeres der Formel $C_{12}H_{22}O_6$ darstellt. Ihre B. — die niedriger sd. Fraktion, Kp. 145—158°, blieb unter gleichen Bedingungen unverändert — ist jedenfalls auf die Ggw. geringer Mengen höherer Fettsäuren, Oxysäuren etc. in der Fraktion, Kp. 158—160°, zurückzuführen. — Salze der Verb. $C_{12}H_{22}O_6$. Ag-Salz, $C_{12}H_{19}O_6Ag_3$. B. Auf Zusatz von $AgNO_3$ zu der wss., mit NH_3 genau neutralisierten Lsg. der Säure. Weiſser, unbeständiger Nd., l. in NH_3. — Cu-Salz, $(C_{12}H_{19}O_6)_2Cu_3$. B. Aus der wss. Lsg. der S. mittels Kupferacetat. Flockiger, hellgrüner Nd. — Ba-Salz, weiſser Nd. — Ein Ester der S. lieſs sich bisher nicht gewinnen. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 473—78. 13/12. [Juni] 1901. Palermo. K. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Carlo Montanari, *Über die braunschwarze Substanz, die bei der Einwirkung*

von Chlorzink auf Acetanhydrid entsteht. Es gelang Vf., auch unter den verschiedensten Bedingungen, nicht, die von BAUER (BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie. III. Aufl., 1. 462; Jahresbericht der Chemie 1861. 438) beschriebene braune Substanz der Zus. $(C_4H_2O)_x$ durch Einw. von geschm. gepulvertem $ZnCl_2$ auf Acetanhydrid zu gewinnen. Vielmehr erhielt Vf. Verbb., teils l., teils unl. in A., Alkalien und Alkalicarbonaten, die aber sämtlich einen geringeren C-Gehalt als das BAUER'sche Prod. zeigten. Die Natur dieser Verbb., die wahrscheinlich noch Gemenge von zwei oder mehr verschiedenen Körpern darstellen, liefs sich auch nicht durch Bestimmung ihrer Molekulargew. (auf kryoskopischem Wege), noch durch Unters. ihrer Bromderivate aufklären. (Gaz. chim. ital. 31. II. 479—96. 13/12. [6/8.] 1901. Pisa. K. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH.

Henry Rondel Le Sueur, *Die Produkte der Einwirkung von geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf Dihydroxystearinsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., siehe C. 1900. I. 1068.) Vf. nahm an, dafs beim Schmelzen der aus Ölsäure durch Oxydation mit $KMnO_4$ erhaltenen Dihydroxystearinsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, mit KOH nur Pelargonsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, und Azelainsäure, $COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, entstehen würden und dadurch die Konstitution der Dihydroxystearin- und der Ölsäure sicher gestellt werden könnte. Die B. von grofsen Mengen einer zweibasischen S. $C_{18}H_{34}O_5$ und einer S. $C_{18}H_{34}O_3$ neben nur kleinen Mengen Pelargon- und Azelainsäure bewies, dafs die Zers. des Dihydroxystearinsäuremoleküls nicht zwischen den beiden die Hydroxylgruppen tragenden C-Atomen stattfindet. Die B. einer Monohydroxydicarbonsäure aus einer Dihydroxymonocarbonsäure ist wahrscheinlich so zu erklären, dafs sich zuerst die S. $C_{18}H_{34}O_3$ bildet, welche dann zur S. $C_{18}H_{34}O_5$ oxydiert wird:



Die Dihydroxystearinsäure wurde nach den Angaben von SAYTZEFF dargestellt. Ihr Ca-Salz krystallisiert entgegen den Angaben von EDMED mit 1 Mol. H_2O. Um gute Resultate zu erhalten, darf man die Mischung der S. (40 g) mit KOH (200 g) nur 20 Minuten auf 250° erhitzen und mufs aufhören, sobald die M. dunkel wird, und H-Entw. eintritt. Die wss. Lsg. der Schmelze versetzt man mit H_2SO_4 und trennt das sich ausscheidende Säuregemisch mit k. Chlf., in welchem die S. $C_{18}H_{34}O_5$ unl., die S. $C_{18}H_{34}O_3$ dagegen ll. ist. *Säure* $C_{18}H_{34}O_5$ ist unl. in W., ll. in A., Ä., Aceton. Na-Salz, harte M., Ba-Salz, $C_{18}H_{33}O_5Ba$, weifse Fällung. *Methylester,* $C_{18}H_{33}O_5(CH_3)_2$, aus dem Ag-Salz und Methyljodid. Farblose, ölige Fl., Kp_{20}. 258 bis 259°, unl. in W., ll. in A. und Ä. *Diamid,* $C_{18}H_{36}O_3N_2$, aus dem Methylester und NH_3, feine Nadeln aus A., F. 141°, unl. in W., Ä., Chlf., Lg., ll. in h. A. u. Aceton. Löst sich nicht in wss. KOH-Lsg. Es entsteht weit leichter aus dem Methyl- wie aus dem Äthylester in Übereinstimmung mit HENRY's Unterss. über die B. der Diamide zweibasischer SS. Neben dem Diamid entsteht die *Aminsäure,* $C_{18}H_{35}O_4N$, Nadeln aus A., F. 136°, unl. in W., Ä., Chlf., Lg., l. in KOH-Lsg. Ag-Salz, weifse, körnige Fällung.

Bei der Acetylierung der S. $C_{18}H_{34}O_5$ durch Kochen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid entsteht das *monoacetylierte Anhydrid,* $C_{18}H_{31}O_4 \cdot CO \cdot CH_3$, eine zähe, hellgelbe Fl., ll. in A. und Ä., l. in wss. KOH-Lsg.

Die neben der S. $C_{18}H_{34}O_5$ bei der Oxydation der Dihydroxystearinsäure entstehende *Säure* $C_{18}H_{34}O_3$ ist wahrscheinlich ein inneres Anhydrid, entstehend aus der Dihydroxystearinsäure durch Eliminierung von 1 Mol. H_2O:

$$COOH\cdot C_{15}H_{31}<\begin{matrix}CH\cdot OH\\ |\\ CH\cdot OH\end{matrix} \longrightarrow COOH\cdot C_{15}H_{31}<\begin{matrix}CH\\ |\\ CH\end{matrix}>O.$$

Sie ist sll. in Chlf., Ä., Aceton, wl. in k., ll. in h. Lg. Na-Salz, $C_{18}H_{33}O_3Na$, glänzende Blättchen aus verd. A., wl. in W. in der Kälte, ll. in der Wärme, wl. in A., unl. in Aceton. Versuche, die S. in Dihydroxystearinsäure zurückzuverwandeln, hatten kein Resultat. (J. Chem. Soc. London **79**. 1313—24. Dezember 1901. St. Thomas Hospital. S. E. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

W. A. Bone u. **C. H. G. Sprankling**, *Die Bromierung der Trimethylbernsteinsäure und die Einwirkung von Bromtrimethylbernsteinsäureäthylester auf Natriumcyanessigsäureäthylester.* Erhitzt man Trimethylbernsteinsäure mit der berechneten Menge Brom unter Druck auf 130°, so wird sie in das charakteristische, weiſse *Bromtrimethylbernsteinsäureanhydrid* vom F. 197—198° verwandelt. Führt man dagegen die Bromierung nach der Phosphor- u. Brommethode von HELL-VOLHARD-ZELINSKI aus und gieſst das Prod. in A., so resultiert eine Mischung des Bromanhydrids mit *Bromtrimethylbernsteinsäureäthylester*, aus welchem letzterer nur mit Schwierigkeit rein zu erhalten ist.

Beim Erhitzen des Bromanhydrids mit Diäthylamin wird HBr eliminiert, und beim Eingieſsen der Fl. in KOH-Lsg. erhält man das K-Salz der *Methylendimethylbernsteinsäure*, $(CH_3)_2C(COOH)\cdot C(COOH):CH_2$. Die S. schm. bei 140—141°, ihr *Diäthylester*, siedet bei 173—176° unter 755—760 mm Druck und absorbiert in der Kälte leicht Br und HBr.

Bromtrimethylbernsteinsäureäthylester reagiert mit Natriumcyanessigsäureäthylester unter B. des Cyanesters, welcher bei der Hydrolyse eine dreibasische Säure $C_9H_{14}O_6$ vom F. 137—138°, liefert. Diese S. ist nicht, wie bei normalem Verlauf der Rk. zu erwarten wäre, i-Camphoronsäure, sondern wahrscheinlich die isomere *α-α-Dimethylbutan-α-α'-β-tricarbonsäure.* Ihre Entstehung wird dadurch erklärt, daſs Bromtrimethylbernsteinsäureäthylester bei Einw. von Natriumcyanessigsäureäthylester HBr verliert unter B. von Methylendimethylbernsteinsäureäthylester, welcher sich dann sofort mit Cyanessigsäureäthylester kondensiert. Der Vorgang wird durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$1.\ (CH_3)_2C(COOC_2H_5)\cdot C(CH_3)Br(COOC_2H_5) = HBr + (CH_3)_2C(COOC_2H_5)\cdot C(COOC_2H_5):CH_2;$$

$$2.\ (CH_3)_2C(COOC_2H_5)\cdot C(COOC_2H_5):CH_2 + CH_2(CN)(COOC_2H_5) = (CH_3)_2C(COOC_2H_5)\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CN)(COOC_2H_5).$$

Die Unters. dieser neuen S. wird fortgesetzt. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 243 bis 244. 14/12. [5/12.*] 1901.) FAHRENHORST.

Zd. H. Skraup und **R. Kremann**, *Synthetische Versuche mit Acetochlorglucose und Acetochlorgalaktose.* Kürzlich haben E. FISCHER und F. ARMSTRONG gezeigt (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. VII. 125; C. **1901**. I. 679), daſs Acetochlorglucose, sowie Acetochlorgalaktose, die damals beide nur in amorpher Form bekannt waren, mit wss., NaOH enthaltenden Lsgg. von Glucose oder Galaktose unter B. von Disacchariden reagiert. Nachdem jetzt die Beschaffung der krystallisierten Acetochlorverbb. keine Schwierigkeiten mehr bereitet, haben Vff. mit denselben Synthesen unter gänzlichem oder fast gänzlichem Ausschluſs von W. auszuführen versucht, die zu Tetracetylderivaten von Disacchariden führen sollten, aber sämtlich miſslangen. — Die Na- u. Pb-Verb. der Glucose war auf keine Weise mit

Acetochlorglucose in Rk. zu bringen. Eine Ag-Verb. der Glucose liefs sich nicht darstellen. — Es wurde sodann versucht, die Acetochlorglucose, in Ä. oder Toluol gel., mit Na oder molekularem Ag zu zers., um auf diese Weise zu AA. der Mannitreihe mit 12 C-Atomen zu gelangen. Mit Na trat eine Rk. nur sehr schwer und dann stets unter völliger Zers. ein. Bei der Einw. von molekularem Ag auf Acetochlorglucose entstand in geringer Menge *β-Glucosepentaacetat* vom F. 111—112°.

Von der Vermutung ausgehend, dafs die Acetonitroglucose reaktionsfähiger sein könne als die Acetochlorglucose, erhitzten Vff. letztere in äth. Lsg. mit fein gepulvertem $AgNO_3$ und metallischem Na. Sie erhielten dabei eine mit der von Colley und Königs beschriebenen *Acetonitroglucose*, $C_{14}H_{19}O_{12}N$, isomere Verb., seidenglänzende Nädelchen aus Ä., F. 92°, $[\alpha]_D = +1{,}536°$ (0,087 g gel. in 25 ccm Chlf.), die in Berührung mit A. in die Colley-Königs'sche Acetonitroglucose vom F. 145° (Königs: 151°), $[\alpha]_D$ bei 25° = + 143,65° (0,65 g gel. in 25 ccm Chlf.), übergeht. — Acetochlorgalaktose verhielt sich der Einw. von $AgNO_3$ und Na in Ggw. von Ä. gegenüber anders. Es entstand *Tetraacetylgalaktose*, $C_{14}H_{20}O_{10}$, Blättchen aus Ä oder Chlf., F. 145°, $[\alpha]_D$ bei 25° = + 137,17° (0,9905 g gel. in 25 ccm Chlf.) — Endlich haben die Vff. noch zur Vervollständigung ihrer früheren (Monatsh. f. Chemie **22**. 375; C. **1901**. II. 194) Verss. über die Einw. von Phenylhydrazin auf Acetochlorglucose untersucht, ob noch andere Verbindungen aufser Acetylphenylhydrazin zu fassen seien. Als zweites Reaktionsprod. vermochten sie *Glucosazon* vom F. 205° nachzuweisen (Monatshefte f. Chemie **22**. 1037—48. Nov. [11/7.*] 1901. Graz. Chem. Lab. d. Univ.) Düsterbehn.

Guy Maurice Wilcox, *Das optische Drehungsvermögen von Rohrzucker in Pyridinlösung.* Die Beobachtungen, die mit einem Landolt-Lippich'schen Polariskop gemacht wurden, erstreckten sich auf die Ermittelung der Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Konzentration, der Verdünnung mit einer wss. Lsg. von Rohrzucker und schliefslich von der Temperatur. Das spezifische Drehungsvermögen ist für eine 1, 2, 4, resp. 6,25% Lsg. in Pyridin bei 25°: 86,7, 85,9, 84,7, resp. 83,6. Das Drehungsvermögen für Gemische von gleich konzentrierten Lsgg. in W. und Pyridin zeigt einen eigentümlichen Verlauf. Ein Gemisch mit 10% Pyridinlsg. zeigt ein etwas kleineres Drehungsvermögen als eine rein wss. Lsg., dagegen zeigt ein Gemisch mit 10% wss. Lsg. eine Erniedrigung um 7%. Einen eigentümlichen Verlauf ergeben die Dichtebestimmungen der Gemische; bei etwa gleichen Volumen beider Lsgg. liegt ein Maximum, was möglicherweise mit der B. der bekannten Verb. $C_5H_5N + 3H_2O$ zusammenhängt.

Bei der Ermittelung des Einflusses der Temperatur machen sich die Schwierigkeiten der Konstanterhaltung der Temperatur und der Absorption geltend. Nach den Ablesungen für eine bestimmte Temperatur wurde die Nulllage des Polarimeters wieder bestimmt. Es ergab sich, dafs nach Beendigung der Messungen bei hohen Temperaturen die Drehung bei 25° um $^1/_{100}$ Grad zugenommen hatte. Der Einfluss der Veränderung der Länge des Rohres beim Erwärmen ist in den meisten Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler. Die spezifischen Drehungen und Gewichte einer 6,25%igen Lsg. von Rohrzucker in Pyridin sind:

bei	−10°	0°	10°	25°	45°	65°	85°	105°
D.	1,034	1,0248	1,0150	1,0005	0,9811	0,9619	0,9420	0,9220
$[\alpha]_D$	88,7	87,3	85,6	83,6	82,0	80,3	78,5	77,0.

Die Veränderlichkeit ist bei einer wss. Lsg. viel kleiner:

bei	0°	25°	90°
D.	1,0254	1,0222	0,9921
$[\alpha]_D$	67,60	66,99	65,59.

Da der Unterschied der DD. der wss. und der Pyridinlsg. zwischen 0 und 90° 0,0333, resp. zwischen 0 und 85° 0,0828 beträgt, liegt die Vermutung nahe, daſs die beiden Erscheinungen verknüpft sind.

Schlieſslich hat der Vf. Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode mit einer etwas veränderten Form des BECKMANN'schen App. gemacht. Die benutzte Konstante wurde zu 29,5 angenommen. Die Verss. ergeben niedrigere Werte (288 bis 327) als der Formel entsprechend und eine sehr starke Zunahme mit der Erhöhung der Konzentration. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 587—99. November [16/9.] 1901. Madison. Laboratory of Physical Chemistry.) BÖTTGER.

Fritz Pregl, *Über die Acetylierung von löslicher Stärke.* Die Einw. von Essigsäureanhydrid auf l. Stärke (ZULKOWSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1395; C. **80**. 613) in Ggw. von wenig H_2SO_4 — 5 g l. Stärke werden mit 45 ccm Essigsäureanhydrid übergossen u. darauf 5 ccm eines k. Gemisches aus 2,5 ccm konz. H_2SO_4 u. 22,5 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt — führte zur B. eines amorphen *Triacetats der löslichen Stärke* von der empirischen Zus. $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$, ll. in Essigäther, l. in Eg. u. Aceton, fast unl. in W., A. u. Ä., $[\alpha]_D = +163{,}6°$ (in Essigäther; c = 3,1064), reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, färbt sich mit Jodtinktur nicht, zers. sich unter Aufschäumen und Schwarzfärbung bei 275°. Bei der Verseifung mit wss. Kalilauge lieferte dieses Triacetat die l. Stärke, $C_6H_{10}O_5$, $[\alpha]_D$ bei 20° = + 191,73° (in W.; p = 2,8533) zurück. Es folgt hieraus, daſs die Acetylierung mit einer Spaltung des Stärkemol. nicht oder nur in untergeordnetem Maſse verbunden ist, u. daſs die nach ZULKOWSKY dargestellte *lösliche Stärke* eine andere Zus. ($C_6H_{10}O_5$) hat, als die nach SYNIEWSKI dargestellte ($3C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$). Nach den vom Vf. ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen kommt dem Triacetat mindestens das 8- bis 9-fache Molekulargewicht der empirischen Formel zu.

Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die l. Stärke in Ggw. von mehr H_2SO_4 — 5 g l. Stärke werden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und eine etwas abgekühlte Mischung aus 3 ccm Essigsäureanhydrid und 2 ccm konz. H_2SO_4 zugesetzt — wurde ein amorphes *Dextrintriacetat* von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ erhalten, l. in k. A. u. Eg., all. in h. A. u. k. Essigäther, unl. in W., wl. in Ä., langsam l. auch in den wss. Alkalien, schm. bei 150—155° unter Aufschäumen. $[\alpha]_D = +148{,}83°$ (in Essigäther; c = 5,1064), reduziert FEHLING'sche Lsg., färbt sich mit Jodtinktur nicht. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen kann gefolgert werden, daſs diesem Dextrintriacetat wahrscheinlich das dreifache Molekulargewicht der empirischen Formel zukommt. Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge in der Kälte entstand ein *Erythrodextrin*, all. in W., $[\alpha]_D = +187°$ (in W.; c = 2,1486), + 180,01° (c = 1,9693), färbt sich mit Jod weinrot, reduziert FEHLING'sche Lsg. etwa achtmal schwächer wie Glucose. Das Drehungsvermögen der Dextrinlsgg. nimmt unter dem Einfluſs freien Alkalis ab, das Reduktionsvermögen nicht. Nicht völlig reine Präparate des Triacetyldextrins und Dextrins zeigten ein niedrigeres Drehungs- und Reduktionsvermögen. — Dieses Dextrin scheint dem durch SYNIEWSKI (LIEBIG's Ann. **309**. 301; C. **1900**. I. 19) aus Stärkekleister durch Einw. von Malzauszug gewonnenen am nächsten zu stehen. (Monatshefte f. Chemie **22**. 1049—66. Nov. [11/7.*] 1901. Graz. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Fausto Sestini, *Untersuchungen und Bemerkungen über die Huminsubstanzen.* Die unsere heutigen Kenntnisse und theoretischen Anschauungen über die Huminsubstanzen zusammenfassende Abhandlung zerfällt in folgende Unterabteilungen: I. Natürliche und künstliche B. der Huminsubstanzen; Schwierigkeit, sie rein zu erhalten. Die bisher beschriebenen Huminsubstanzen sind als höchst verschiedene, vielleicht nicht einmal einheitliche Körper zu betrachten. Auch ist die

Identität künstlich dargestellter Huminsubstanzen mit natürlichen bisher noch in keinem Falle festgestellt worden. — II. Anwendung der Theorie von LIEBERMANN über die Farbentöne (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1440; C. **1901**. I. 1165) auf die Huminsubstanzen. Bei der Oxydation und Nitrierung geht die schwarze Farbe der Huminsubstanzen in rot und dann in gelb über, und enthalten dieselben anscheinend Alkylgruppen, wahrscheinlich Oxmethylgruppen. — III. Schnelle Einw. der Salpetersäure auf die Huminsubstanzen. Durch HNO_3, D. 1,4, wird das Molekül der Huminsubstanzen stets zerstört; der Vf. beabsichtigt die Fortsetzung derartiger Unterss. — IV. Über die Huminsubstanzen des Chinons. Das Chinon verwandelt sich ohne Mitwirkung von freiem Sauerstoff in die bekannte schwarze M., in die eine wss. Lsg. von Chinon, auch im Dunkeln, in einer CO_2-Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur übergeht. Zunächst entsteht wohl ein Additionsprod. von Chinon mit W., das zwischen 15—95° sich in Hydrochinon (unter Spaltung des W.) und die schwarze huminartige M. zers., durch Einw. des freiwerdenden Sauerstoffs. Die Natur dieser Verb., die wohl noch ein Gemisch ist, ist noch nicht sicher gestellt. — V. Über das Ulmin und das Sacculmin. Bei einer Wiederholung früherer Verss. hat Vf. seine früheren Angaben bestätigen können, und sind Ulmin und Sacculmin nicht als bloſse Gemische von huminsauren Kalisalzen zu betrachten. — VI. Über die wahrscheinliche chemische Funktion der Huminsubstanzen. In denselben sind neben anhydridischen oder ätherartigen Bindungen wahrscheinlich Keto-, Hydroxyl- und Alkylgruppen, teils in offenen, teils in geschlossenen Ketten (Furan-, Benzol- etc. Ringe) anzunehmen. (L'Orosi **24**. 289—99. September 1901.) ROTH.

A. Nastjukow, *Notiz über die Oxycellulosen*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 676—79. — C. **1901**. II. 1263.) DAUGE.

Zd. H. Skraup und **J. König**, *Über die Cellobiose*. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges., siehe C. **1901**. I. 1197). Zur Darst. des *Cellobioseoktacetats* — der Name *Cellose* ist in *Cellobiose* abgeändert worden — bedarf es der Einhaltung folgender Vorschrift. Man übergieſst 7,5 g Filtrierpapier, welches in $^1/_9$ qcm groſse Streifen zerteilt ist, in einem 200 ccm Erlenmeyerkolben mit 20 ccm Essigsäureanhydrid, schüttelt gut durch und giebt ein auf 70° abgekühltes Gemisch aus 4 ccm konz. H_2SO_4 und 7 ccm Essigsäureanhydrid auf einmal hinzu. Die kräftig umgeschüttelte Mischung erhitzt sich auf 110—120°, und nach einigen Minuten löst sich das Papier auf. Man gieſst die rötlich braune Lsg. in 500—700 ccm W., saugt das ausfallende, körnige, rötlichgelbe, seltener gelblichweiſse, amorphe Acetylderivat über Leinwand ab, wäscht es mit W., preſst es scharf aus u. krystallisiert es aus 95%ig. A. oder Essigäther bis zum konstanten F. 227—228° um. Ausbeute 2 g. Weiſse Nadeln, fast unl. in W., ll. in h. A., Essigäther, Bzl., Chlf., schwerer in h. Ä. Watte und Leinenzwirn erwiesen sich als ungeeignetes Ausgangsmaterial, dagegen lieſs sich aus sog. Ganzzeug (Baumwolle, sowie Leinen), nachdem es genügend fein zerteilt worden war, das gleiche Acetat gewinnen, womit erwiesen ist, daſs sich Baumwolle- und Leinencellulose bei der energischen Acetylierung gleich verhalten.

Die reine, wasserfreie *Cellobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, zers. sich bei etwa 225° unter Aufschäumen und Verkohlen; 1 g reduziert 153,13 ccm FEHLING'sche Lsg., $[\alpha]_D$ bei 20° nach 10 Minuten +26,1°, nach 15 Stunden konstant +33,70° (in W.; p = 9,4766), liefert bei der Inversion 2 Mol. Glucose. — *Cellobiosehydrazon*, $C_{12}H_{22}O_{10}(N_2HC_6H_5)$, hellgelbe, sehr zerfliefsliche M., zers. sich bei 90°. — *Cellobioseosazon*, gelbe Nadeln, F. 198°. — Acetonitrocellobiose lieſs sich nicht darstellen. — *Acetochlorcellobiose*, $C_{28}H_{35}O_{18}Cl$, durch Sättigen eines Gemisches aus 10 g trockenem Acetat und 80 ccm Essigsäureanhydrid mit trockenem HCl, weiſse, mkr. Nadeln aus Bzl. + Lg., F.

178° unscharf, sll. in h. Bzl., ll. in h. A. und Essigäther, schwerer in h. Ä. — *Heptacetylmethylcellobiosid*, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_7(OCH_3)$, durch Einw. von Silbercarbonat auf eine methylalkoh. Lsg. der Acetochlorcellobiose, weifse, nadelförmige Krystalle aus A., F. 173°, sll. in h. A., Bzl., Essigäther und Ä.

Wie die Vff. bereits früher (l. c) ausgeführt haben, darf die *Cellulose* nach den Ergebnissen der vorliegenden Unters. nicht mehr als höher polymerisierte Stärke aufgefafst werden. Man mufs annehmen, dafs sich der Übergang von Stärke zu Cellulose in pflanzlichen Organismen in der Weise vollzieht, dafs aus Stärke Maltose entsteht, diese weiter zu Glucose invertiert und letztere dann nicht wieder zu Maltose, sondern zu einer isomeren Biose kondensiert wird. Es wäre anzunehmen, dafs in keimenden Pflanzen, in welchen ja der Prozefs des Aufbaues der Cellulose aus einfachen Zuckern stattfindet, Cellobiose, das einfachste Polysaccharid aus der Cellulose, vorhanden ist. Die Verss. der Vff. mit Bohnenkeimlingen blieben indessen erfolglos. Da aber die Cellobiose vermutlich in dem Mafse, wie sie entsteht, weiter kondensiert wird, u. deshalb nur sehr kleine Mengen in den Keimlingen vorhanden sein dürften, hat dieser Mifserfolg keine wesentliche Bedeutung. (Monatshefte f. Chemie **22**. 1011—36. November [11/7.*] 1901. Graz. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. W. F. Holroyd, *Die elektrolytische Reduktion des Nitroharnstoffs.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 30.) Vf. beschreibt einen einfachen App., den er zum Wechseln der Stromrichtung benutzt, und auf welchen hier nur hingewiesen werden soll. (J. Chem. Soc. London **79**. 1326—31. Dezember. Oxford. CHRIST CHURCH.) FAHRENHORST.

H. E. Armstrong und **E. Horton**, *Die Rolle, welche restliche Affinität bei der Bildung von Substitutionsderivaten spielt. Der orientierende Einfluſs des Schwefels.* In früheren Mitteilungen ist der Schlufs gezogen worden, dafs die B. von o- und p-Substitutionsderivaten aus Phenol- u. Aminoverbb. durch den Anziehungseinflufs des Sauerstoffs, resp. Stickstoffs veranlafst wird, und es ist bewiesen, dafs durch Ersatz des Phenol- oder Aminwasserstoffs durch Kohlenwasserstoff- oder Säureradikale die „Aktivität" des O, resp. N mehr oder weniger vermindert ja zuweilen völlig vernichtet wird: dafs also die „restliche Affinität" des negativen Elements in einigen Fällen bis zur Unwirksamkeit geschwächt wird (vgl. Proceedings Chem. Soc. **15**. 176. **16**. 157; C. **99**. II. 249; **1900**. I. 372).

Die Lehre von der „übrigbleibenden Affinität" hat, obwohl schon 1887 angewandt, erst neuerdings wieder mehr Beachtung gefunden. Besondere Aufmerksamkeit verdient in diesem Zusammenhang der Schwefel, zumal sein lethargisches Verhalten in Benzolverbb. Um diese Verbb. näher kennen zu lernen, sind Vff. beschäftigt, die Thiophenoläther mit den entsprechenden Sauerstoffverbb. zu vergleichen.

Methyl- und Äthylphenylsulfid werden leicht sulfoniert unter B. von p-Säuren, welche wohl charakterisierte Salze etc. liefern. Durch $KMnO_4$ gehen die Thiosulfate in die entsprechende Sulfonsulfonate über. Behandelt man eine wss. Lsg. des Thiosulfonats mit Br, so wird es in das entsprechende Sulfoxydsulfonat verwandelt, indem das Brom nur oxydierend wirkt:

$$C_2H_5S\cdot C_6H_4\cdot SO_3K + Br_2 + H_2O = C_2H_5SO\cdot C_6H_4\cdot SO_2K + 2HBr.$$

Da anzunehmen war, dafs die Oxydation durch die B. von unterbromiger S. veranlafst wird, und dafs Brom ohne Einw. sein würde, wenn deren B. verhindert würde, wurde das Salz in Ggw. von HCl bromiert. Hierbei wird es ganz in das o-Bromthiosulfonat verwandelt. Es scheint daher, dafs Schwefel, wenn vor Oxydation geschützt, sich wie Sauerstoff verhalten kann; doch sind die Thioäthersulfonate weit beständiger als die Sauerstoffäthersulfonate, da die Sulfogruppe aus ihnen nicht durch Brom entfernt wird.

Lewis hat versichert, dafs HCl in einigen Fällen einen besonderen Einfluſs auf den Verlauf der Umsetzung bei der Bromierung der Sauerstoffäthersulfonate hat, und dafs er die B. des o Bromsulfonats befördert, während er die Ausdehnung vermindert, bis zu welcher die Sulfongruppe entfernt wird. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 246—47. 14/12. [5/12.*] 1901.) Fahrenhorst.

N. Kurssanow, *Aus dem Gebiete cyklischer Verbindungen. I. Phenylierte Naphtene. Über das Phenylcyklohexan und einige seiner Derivate.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 685—700. — C. **1901**. II. 1265.) Dauge.

N. Zelinsky u. **J. Zelikow**, *Über Trimethyltrimethylene.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 644—55. — C. **1901**. II. 985.) Dauge.

N. Zelinsky u. **J. Zelikow**, *Über Umwandlung von Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Einwirkung von Oxalsäure.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 655—62. — C. **1901**. II. 1157.) Dauge.

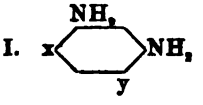
William Holdsworth Hurtley, *Die Chlordibrom- und Dichlorbrombenzole.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 34.) *1 2-Dichlor-4-brombenzol*, $C_6H_3Cl_2Br$, Kp_{33}. 124°. — *1,3-Dichlor-4-brombenzol*, Kp_{21}. 111°. — *1,4-Dichlor-2-brombenzol*, Kp_{26}. 119°. — *1-Chlor-3,4-dibrombenzol*, $C_6H_3ClBr_2$, Kp_{19}. 121°. — *1-Chlor-2,4-dibrombenzol*, Kp_{41}. 139°. — *1-Chlor-2,5-dibrombenzol*, Kp_{24}. 121°. — *2,4-Dichlor-5-bromanilin*, $C_6H_4NCl_2Br$, Kp_{16}. 183°. — *2,4-Dichlor-3-bromanilin*, Kp_{11}. 172°. — *1-Chlor-2,3-Dibrombenzol*, $C_6H_3ClBr_2$, Kp_{23}. 142°. — *2-Chlor-4,5-Dibromacetanilid*, schm. bei 198° und nicht bei 193°, wie früher angegeben. (J. Chem. Soc. London **79**. 1293—1305. Dezember. St. Bartholomews Hospital and College. Chem. Lab.) Fahrenhorst.

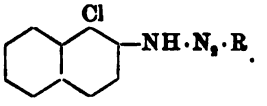
F. Wenzel, *Über die partielle Hydrolyse des Triamidomesitylens.* Wird Triamidomesitylenchlorhydrat mit Eg. gekocht, so entsteht gemäfs der Gleichung:

$$C_6(CH_3)_3(NH_2\cdot HCl)_3 + CH_3COOH = C_6(CH_3)_3(NH_2\cdot HCl)_2(OH) + CH_3CONH_2\cdot HCl$$

Diaminooxymesitylenchlorhydrat. Zur Umsetzung genügt ein vierstündiges Kochen von 100 ccm Eg. mit 20 g des fein zerriebenen Chlorhydrats. Farblose Nädelchen, die beim Verreiben mit eiskalter Natronlauge das freie *Diaminooxymesitylen*, $C_6(CH_3)_3\cdot(NH_2)_2(OH)$, weifse, rasch gelb werdende Krystallmasse, gelbe Nadeln aus h. Bzl., F. 94—96°, swl. in W., Ä., Bzl., leichter l. in A., liefern. (Monatshefte f. Chemie **22**. 983—85. November [11/7.*] 1901. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) Düsterbehn.

G. T. Morgan, *Einfluſs von Substitution auf die Bildung von Diazoaminen und Aminoazoverbindungen.* Die disubstituierten Derivate des m-Phenylendiamins, welche eine freie p-o-Stellung mit Rücksicht auf die Aminogruppen haben, reagieren leicht mit Diazoniumsalzen unter B. von Aminoazoverbb. in theoretischer Ausbeute. Die Kondensation der Diamine der allgemeinen Formel I., welche in beiden p-o-Stellungen substituiert sind, mit Diazoniumsalzen geht dagegen nicht leicht vor sich, und die Ausbeuten an Aminoazoverbb. sind gering.

I. 

II. 

Die Basen beider Reihen vereinigen sich mit Primulin auf der Baumwollfaser. Die Diamine der ersten Reihe liefern hierbei rötlichbraune Azoverbb., diejenigen der zweiten bräunlichgelbe Farbstoffe. Obwohl die Einw. von β-Naphtylamin auf ein

Diazoniumsalz zu der direkten B. eines o-Aminoazoderivats führt, welches den Diazorest $R \cdot N_2 \cdot$ in der α-Stellung angrenzend an die Aminogruppe, enthält, liefert doch 1-Chlor-2-naphtylamin unter analogen Bedingungen beständige Diazoamine des Typus II. In diesen Verbb. hat die Azogruppe keine Neigung, in den aromatischen Kern zu wandern; diese Umlagerung wird augenscheinlich durch die Ggw. des Chloratoms in der benachbarten o-Stellung verhindert.

Zur Charakterisierung verschiedener der bei der Unters. gebrauchten Diamine wurden folgende Acylderivate dargestellt: *Diformyl-4,6-diamino-1,3-xylol*, Nadeln, F. 182—183°. Diacetylderivat, F. über 260°, Dibenzoylderivat, F. 253°. — *Diformyl-2,4-diamino-1,3-xylol*, F. 219—220°. Diacetylderivat, F. über 260°. Dibenzoylderivat, F. 232°. — *Diformyl-5-chlor-2,4-toluylendiamin*, seidige Nadeln, F. 166°. Benzoylderivat, F. 205°.

Bei der Unters. des Verhaltens der beiden Reihen von Diaminen zu Diazoniumsalzen wurden folgende Verbb. erhalten. *Benzol-5-azo-2,4-diamino-1,3-xylol* entsteht leicht aus 2,4-Diamino-1,3-xylol; braune Nadeln, F. 208—209°. Diacetylderivat, F. über 260°. — *Diacetylbenzol-5-azo-2,4-toluylendiamin*, F. 216—217°. — *Benzol-5-azo-4,6-diamino-1,3-xylol* entsteht schwierig und in geringer Ausbeute aus 4-6-Diamino-1,3-xylol; dunkelrote Platten, F. 182—183°. Diacetylderivat, F. über 260°. — *p-Toluol-5-azo-4,6-diamino-1,3-xylol*, F. 165—166°; sehr ähnlich in seinen Eigenschaften dem niedrigeren Homologen. — Aus 5-Chlor-2,4-toluylendiamin wurden kleine Mengen *Benzol-3-azo-5-chlor-2,4-toluylendiamin*, F. 147°, und der entsprechenden *p-Toluolverb.*, F. 152°, erhalten. Beide Verbb. krystallisieren in dunklen, braunroten Platten. Das Dibenzoylderivat der ersteren schmilzt bei 236—237°. — *Benzol-6-azo-2-chlor-3,5-toluylendiamin* entsteht in theoretischer Ausbeute aus 2-Chlor-3,5-toluylendiamin; orangerote, nadelförmige Prismen, F. 134°. Diacetylderivat, F. 251°, und Dibenzoylderivat, F. 233°, bilden orangefarbene Nadeln.

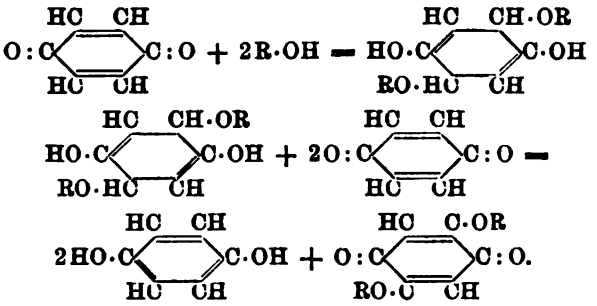
Aus 1-Chlor-2-naphtylamin erhielt Vf. bei Behandlung mit Diazoniumchloriden folgende Diazoamine: *2-Diazoamino-1-chlornaphtalin*, $ClC_{10}H_6 \cdot N_2H \cdot C_{10}H_6Cl$, aus 1-Chlor-2-naphtalindiazoniumchlorid; goldgelbe Nadeln, F. 152°. — *p-Nitrobenzol-2-diazoamino-1-chlornaphtalin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2H \cdot C_{10}H_6Cl$, wurde sowohl aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und 1-Chlor-2-naphtylamin, als auch aus 1-Chlor-2-naphtalindiazoniumchlorid und p-Nitranilin dargestellt; bräunlichgelbe Blättchen, F. 197 bis 198° unter Zersetzung. Die Entstehung der Verb. auf beiden Wegen beweist, daſs KEKULÉ's Regel für die B. der gemischten Benzoldiazoamine ebenso auf diejenigen anwendbar ist, welche Naphtalinreste enthalten. Durch direkte Äthylierung entsteht das *Äthylderivat* der Diazoaminoverb.; gelbe, prismatische Krystalle aus Bzl., F. 193 bis 194°. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 236—38. 14/12. [5/12.*] 1901.) FAHRENHORST.

J. Pollak und **M. Solomonica**, *Über die Nitrosierung des Methylphloroglucindimethyläthers.* Der nach den Angaben von WEIDEL (Monatshefte f. Chemie **19**. 232; C. **98**. II. 537) dargestellte Methylphloroglucindimethyläther ist, wie aus Nachstehendem hervorgeht, das *2-Methyl-3,5-dimethoxyphenol.* Bei der Nitrosierung liefert dasselbe das *2-Methyl-3,5-dimethoxy-o-nitrosophenol*, $C_9H_{11}O_4N$, nahezu schwarz gefärbte Nadeln aus Bzl. oder A., F. 160°, zll. in A. und Bzl., l. in Essigäther und Chlf. Durch Einw. von $SnCl_2$ und HCl geht das Nitrosoderivat in das *3,5-Dimethoxy-2-methyl-6-amidophenol* über, dessen Chlorhydrat, $C_9H_{13}O_3N \cdot HCl$, weiſse, in W. und A. ll. Nadeln, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm., bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat das *Triacetylderivat*, $C_{15}H_{19}NO_6 = C_6H(CH_3)(OCH_3)_2(OCOCH_3)N(COCH_3)_2$, weiſse Blättchen aus A., F. 152—155°, und bei der Einw. von Harnstoff unter Austritt von $2NH_3$ das *3,5-Dimethoxy-2-methylcarbonyl-6-amidophenol*, $C_{10}H_{11}O_4N$, feine, grauweiſse Nadeln aus A., F. 188—189°, bildet. Durch Oxydation mittels $FeCl_3$ geht dieses Chlorhydrat in das *2-Methyl-3-*

oxy-5-methoxy-p-chinon, $C_9H_8O_4$, über, ziegelrote Nadeln aus Chlf., F. 183—185°, sublimieren beim Erhitzen, sll. in A., zl. in h. Chlf., geben mit konz. H_2SO_4 eine intensiv blauviolette, mit Kalilauge eine violette Färbung. Das gleiche Chinon erhielt KONYA (Monatshefte f. Chemie **21**. 422; C. **1900**. II. 475) aus dem 2-Methyl-3-oxy-5-methoxy-4-amidophenolchlorhydrat. Die Alkylierung des 2-Methyl-3,5-dimethoxy-6-nitrosophenols mittels Natriummethylats und Jodmethyl in methylalkoholischer Lsg. führte nicht, wie bei den anderen, bisher untersuchten Phloroglucinäthern zum Oximäther, sondern zur *Methenylverbindung* $C_{10}H_{11}O_3N$, gelblich gefärbte Blättchen aus 50%ig. A., F. 72—74°, sll. in fast allen Lösungsmitteln. Das Nitrosoderivat des Methylphloroglucindimethyläthers reagiert also bei der Alkylierung in der Nitrosoform. (Monatshefte f. Chemie **22**. 1002—10. Nov. [11/7.*] 1901 Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

E. Knoevenagel u. C. Bückel, *Über die Anlagerung einiger Alkohole an Chinon.* Analog der B. von Dianilidochinon aus Chinon und Anilin entstehen bei etwa einstündigem Kochen von Chinon mit primären AA. in Ggw. von $ZnCl_2$, neben Hydrochinon, Äther des p-Dioxychinons, welche auf anderem Wege zum Teil schon von NIETZKI u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2376; **22**. 1655), sowie NIETZKI und RECHBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1213) gewonnen worden sind. Die Rk. dürfte in folgenden beiden Phasen verlaufen:



Das gleichzeitig entstandene und in den Mutterlaugen nachgewiesene *Hydrochinon* durch Zufügung eines Oxydationsmittels für die Synthese weiterer Mengen des substituierten Chinons nutzbar zu machen, gelang nicht. — *2,5-Diäthoxy-1,4-chinon*, $C_6H_2O_2(OC_2H_5)_2$, wurde in einer Ausbeute von 2,8 g (statt 3 g) durch einstündiges Kochen von 5 g Chinon mit 24 g A. und 6 g geschm. $ZnCl_2$ erhalten. Gelbe Blättchen aus A.; F. 183°; sublimiert größtenteils unzers. unter Verbreitung eines vanillinartigen Geruches; mit überhitztem Wasserdampf flüchtig; sll. in Aceton, h. A., Eg., Essigester; ll. in h. Bzl., Chlf.; l. in sd. Ä., W.; unl. in Lg.; Lsg. in konz. Schwefelsäure rot. — Wird von starker Kalilauge in das K-Salz (ziegelrote Nadeln) des *2,5-Dioxychinons*, $C_6H_2O_2(OH)_2$, umgewandelt. Das freie Dioxychinon wird aus der wss. Lsg. des K-Salzes durch SS. in gelben Nadeln gefällt, F. 215 bis 220° unter teilweiser Zers.; sll. in h. Eg.; ll. in sd. A.; l. in h. Ä.; unl. in k. Chlf., Lg.; starke zweibasische S.; rötet sich in einer Ammoniakatmosphäre unter B. des Ammoniumsalzes. — Liefert beim Kochen mit Anilin das *2,5-Dianilinochinon*, $C_6H_2O_2(NH\cdot C_6H_5)_2$; sublimiert in rotbraunen, schwach metallisch glänzenden Schuppen; Lsg. in konz. Schwefelsäure fuchsinrot. — Durch Erhitzen des Dioxychinons mit Benzoylchlorid entstand *2,5-Dibenzoyldioxychinon*, $C_6H_2O_2(O\cdot COC_6H_5)_2$. Gelbe Blättchen aus Essigsäure; F. 174°; l. in sd. Chlf., Eg., Essigester; wl. in Aceton, Bzl.; swl. in sd. A.; unl. in Ä., Lg., W. — *2,5-Diäthoxyhydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2^{1,4}\cdot(OC_2H_5)_2^{2,5}$, durch Reduktion des Chinonderivats mit $SnCl_2$ + HCl erhalten; Nadeln aus W.; F. 138°; swl. in Lg.; l. in sd. Ä., W.; sll. in A., Eg.; in konz. Schwefel-

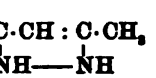
säure mit grüner Farbe; verbreitet beim Kochen mit W. starken Vanillegeruch. — Diacetylverb., F. 148°. — *2,5-Dimethoxy-1,4-chinon*, $C_6H_2O_2(OCH_3)_2$ [2,5], aus Chinon, Methylalkohol und $ZnCl_2$ erhalten; Krystalle aus A.; zers. sich bei etwa 220°, doch gröfstenteils unzers. sublimierbar; ll. in sd. Eg.; l. in h. Aceton, Essigester, A.; wl. in Ä., Bzl., W.; unl. in Lg. — Wird von $SnCl_2$ zum *2,5-Dimethoxyhydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2(OCH_3)_2$, reduziert, langgestreckte Blättchen; F. 166°. — *2,5-Dipropoxy-1,4-chinon*, $C_6H_2O_2(OC_3H_7)_2$, aus Chinon, Propylalkohol und $ZnCl_2$; goldgelbe Blättchen aus A.; F. 187°; verbreitet, wie auch der Methyläther, beim Erhitzen einen schwachen Geruch nach Vanille; ll., aufser in Ä., Lg., W.; in k. konz. Schwefelsäure mit roter Farbe l. — Liefert mit $SnCl_2$ + HCl in quantitativer Ausbeute das *2,5-Dipropoxyhydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2(OC_3H_7)_2$; flache Nadeln aus Lg.; F. 95°; l. in W., sonst ll.; Lsg. in k. konz. Schwefelsäure grün. — *Isobutylalkohol* und *Gärungsamylalkohol* reagierten mit Chinon weit träger; aus den entstandenen, ziemlich dunklen, zähen Fll. schieden sich nur langsam geringe Menge von Krystallen ab. — *Isopropylalkohol*, *Trimethylcarbinol* u. *Amylenhydrat* verhielten sich völlig indifferent. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3993—98. 7/12. [26/11.] 1901. Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

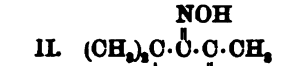
C. Harries, *Über die Einwirkung der salpetrigen und der Salpetersäure auf das Mesityloxydoxim*. Fügt man zu den Lsgg. der stereomeren Oxime des Mesityloxyds (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1371; C. **98**. II. 180) in verd. Mineralsäuren Natriumnitrit, so entsteht das schon von Harries und Gley (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1330; C. **99**. I. 1281) beschriebene *Mesitylnitrimin*; die Ausbeute an diesem Körper ist quantitativ beim Vermischen gleicher Teile des α- oder alkalistabilen Oxims mit Eg. und Isoamylnitrit. Kocht man das Nitrimin 10 Min. lang mit 40%iger KOH, so wird es in α-Mesityloxim und Nitrit zerlegt; hieraus, sowie aus dem Verhalten der Verb. gegen Brom und $KMnO_4$ geht hervor, dafs sie ungesättigt ist. Da das Salpetrigsäurederivat des Mesityloxims in Alkalien nicht löslich und somit kein Nitramid ist, wurde es als Nitrimin angesehen und ihm die Formel $(CH_3)_2C:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NO_2$ gegeben. Die Richtigkeit der letzteren wurde, wenn sich auch eine unbedeutende Modifikation nötig macht, durch neue Verss. des Vf.'s bestätigt.

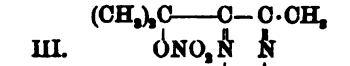
Durch Reduktion mit Zn-Staub und W. wird das Mesitylnitrimin in das bekannte *Trimethyldihydropyrazolin* I. — Oxalat, $C_6H_{12}N_2\cdot(CO_2H)_2$, weifse Krystalle (aus absolutem A.), F. 147—148°; Chlorhydrat, $C_6H_{12}N_2\cdot HCl$, Krystalle (aus absolutem A. und absolutem Ä.), F. 176—177° — übergeführt; daraus ergiebt sich, dafs die beiden N-Atome im Nitrimin direkt miteinander verknüpft sind, und dafs nicht etwa, wie Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1999) vermutete, ein Oximsalpetrigsäureester vorliegt. Die als Prod. der Einw. von HCl auf das Nitrimin schon beschriebene (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1337; C. **99**. I. 1281) Verb. $C_6H_{10}ON_2Cl_2$ scheint eine Art von Zwischenglied bei der Reduktion des Nitrimins zum Trimethyldihydropyrazolin zu sein, denn beim Behandeln mit Zn-Staub und W. liefert sie ebenfalls das Pyrazolin.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Mesitylnitrimin beim Erhitzen (2 Stdn.) mit W. auf 120°; es entsteht dabei ein dem Nitrimin isomerer, in seiner Struktur aber von diesem verschiedener Körper $C_6H_{10}O_2N_2$, das *Isomesitylnitrimin* oder *Oxim* des *Ketotrimethyldihydroisoxazols* II., weifse Blätter (aus Chlf.), F. 156—157°; dies besitzt die Eigenschaften eines Oxims, ist löslich in Mineralsäuren und Alkalien, enthält aber keine Doppelbindung und wird durch Reduktion mit Zn-Staub und W. nicht verändert. *Acetylisomesitylnitrimin*, Krystalle (aus absolutem A. oder PAe.), F. 68—69°. Das dem Isomesitylnitrimin zu Grunde liegende Keton, das *Ketotrimethyldihydroisoxazol*, $C_6H_9O_2N$, läfst sich aus jenem durch Kochen mit verd. SS. nur mit grofsem Verlust gewinnen, besser ist die Ausbeute, wenn man das Isonitrimin durch Übergiefsen mit konz. HNO_3 (D. 1,4) verflüssigt — unter Aufspaltung

des Isoxazolringes bildet sich dabei wahrscheinlich *Mesitylnitrosatglyoximhyperoxyd* III. — und dann entweder das Nitrosat für sich oder besser nach Zusatz von Acet-

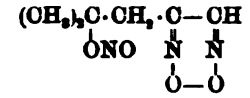
I. 

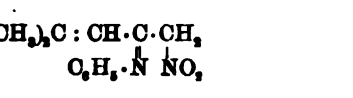
II. 

III. 

anhydrid erhitzt; farbloses, angenehm süßlich riechendes Öl mit schwach basischen Eigenschaften, Kp. 151°, Kp_{16}. 50—51°. D^{27}. 1,020. *Oxim*, F. 156—157°, ist identisch mit Isomesitylnitrimin. *Phenylhydrazon*, gelbe Nadeln (aus A. oder Lg.), F. 140—141°.

Die durch Oxydation des Mesityloxydoxims mittels HNO_3 entstehende Verb. $C_6H_9O_4N_3$, F. 128—129° (Zers.), (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1999; C. **99**. II. 366) erhält man viel glatter durch Einw. von HNO_3 (D. 1,1) auf Mesitylnitrimin; Vf. bevorzugt für sie nunmehr die Nitritglyoximhyperoxydformel IV. und bezeichnet die Verb. selbst als *Nitritmesitylglyoximhyperoxyd*. Der Körper ist äußerst beständig gegen SS., aber sehr empfindlich gegen Alkalien. Läßt man Anilin (1 oder 2 Mol.) in äth. Lsg. auf das Nitritmesitylglyoximhyperoxyd wirken, so erhält man *Anil-α-nitromesityloxyd* V., gelbe Blätter (aus A. oder PAe.), F. 84—85°, das durch verd.

IV. 

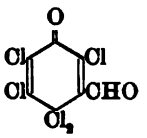
V. 

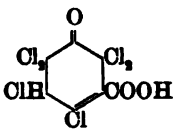
Mineralsäuren in Anilin und *α-Nitromesityloxyd*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$, gelbe, stechend riechende Flüssigkeit, Kp_{22}. 95—96°, $D^{27,3}$. 1,212, zerlegt wird. Erfolgt dagegen die Einw. von Anilin in Eg.-Lsg., so entsteht *Anilnitroaceton*, $CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)CH_2\cdot NO_2$, schwach gelbe Nadeln oder bernsteingelbe Prismen (aus A. oder Lg.), F. 87° (bei 80° sinternd), das durch verd. H_2SO_4 quantitativ in Anilin und *Nitroaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$, F. 49—50°, Kp. 185—190° unter geringer Zers., Kp_{14}. 103—104° (unzers.), gespalten wird. Letzteres ist identisch mit dem aus Jodaceton und Silbernitrit entstehenden Nitroprod. (Lucas, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3179; C. **1900**. I. 14); Natriumsalz, $CH_2\cdot CO\cdot CH:NO_2Na$, farblose Krystalle; Silbersalz, gelbe Nadeln. *Nitroacetonsemicarbazon*, Nadeln (aus A.), F. 163—164°. Nach dem üblichen Verf. ein Oxim darzustellen, gelang dem Vf. ebensowenig, wie es Lucas möglich gewesen war. Fügt man Nitroaceton zu einer wss. Lsg. von $NaNO_2$, so scheint sich Acetylmethylnitrolsäure zu bilden. Das charakteristischste Derivat des Nitroacetons ist seine *Anilverbindung*, die beim Erwärmen von Nitroaceton u. Anilin mit 50%ig. Essigsäure entsteht. *α-Nitrobenzalaceton*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$. B. aus Nitroaceton und Benzaldehyd beim Schütteln mit 5%iger NaOH; schwach gelbe Tafeln (aus absol. A.), F. 87—88°; wird durch Anilin und Eg. nicht gespalten.

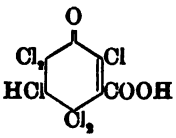
Das ölige Nitroaceton von Henry und de Battice (C. **99**. I. 1020) konnte Vf. in Übereinstimmung mit Hantzsch u. Lucas nicht erhalten. (Liebig's Ann. **319**. 230—56. 4/12. [10/10.] 1901. Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) Helle.

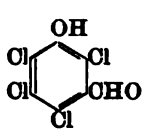
Heinrich Biltz u. **Otto Kammann**, *Chlorierung des m-Oxybenzaldehyds*. Gelegentlich einer Darst. von Trichlor-m-oxybenzaldehyd durch Chlorieren von m-Oxybenzaldehyd wurde von den Vff. zufällig statt der erwarteten eine Verb. von der Formel $C_7HCl_3O_2$ erhalten. Es wurde nachgewiesen, daß dieselbe Aldehydrotrichlorchinondichlorid (I.) ist unter der Annahme, daß die Chinonchloridbildung in Parastellung vor sich gegangen ist. Bei Chlorierung der m-Oxybenzoësäure entsteht bekanntlich nach Zincke und Walbaum (Liebig's Ann. **261**. 223) eine Hexachlor-m-ketotetrahydrobenzoësäure, ein Derivat des Orthochinons, der die Formel II.

oder III. zukommen soll. Durch Reduktion des Aldehydotrichlorchinondichlorids entsteht glatt *Tetrachlor-m-oxybenzaldehyd* (IV.). Dafs bei der Chlorierung des m-Oxy-

I. 

II. 

III. 

IV. 

benzaldehyds die Aldehydgruppe intakt geblieben, folgern Vff. aus der Bildung eines Monoxims, da der Chinonsauerstoff wegen der Nachbarschaft zweier orthoständiger Gruppen nicht oximiert werden kann. Das Chinondichlorid zeigt charakteristischen Parachinongeruch.

Experimenteller Teil. *Aldehydotrichlorchinondichlorid* (I.) $C_7HO_2Cl_5$. Die Darst. aus m-Oxybenzaldehyd gelingt nur bei Anwendung einer 10% Wasser enthaltenden Essigsäure als Lösungsmittel. In eine solche Lsg. (30 g Aldehyd in 100 g Eg. u. 10 g W.) wird bei 80° 2 Stdn. ein kräftiger Cl-Strom eingeleitet. Hierauf wird abgekühlt, ein Tag stehen gelassen und nochmals 4 Stdn. auf dem lebhaft sd. Wasserbade Chlor eingeleitet. Beim Erkalten scheidet sich das Chinondichlorid aus. Ausbeute 75%. Gelbglänzende Täfelchen aus Eg. vom F. 137—138°. L. in Ä., A., Bzl., wl. in Lg. und Chlf.; riecht nach Chinon. Gegen ätzende und kohlensaure Alkalien ist es sehr unbeständig, die Lsg. wird sofort tiefbraun gefärbt, ebenso findet mit Phenylhydrazin und Anilin tiefgehende Zers. statt. — Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Bzl. ergab Werte, die mit der Formel $C_7HO_2Cl_5$ (Mol.-Gew. 294,5) gut übereinstimmen. — *Monoxim*. $C_7H_2O_2NCl_5$. Bräunlichgelbe Blättchen aus verd. A. vom F. 169°. Ll. in A., Ä. und Bzl. — *Semicarbazon*, $C_8H_4O_2N_3Cl_5$, orangefarbene, würfelförmige Krystalle aus verd. A. vom F. 202°. — *Dichlormethyltrichlorchinondichlorid*, C_7HOCl_7, entsteht durch Einw. von PCl_5 auf das Chinondichlorid unter Ersatz des Aldehydsauerstoffs. Der Chinonsauerstoff bleibt intakt. Farblose Krystalle aus Eg. vom F. 117°. Ll. in A., Ä., Bzl., Eg., wl. in h. W. Daneben entsteht in geringer Menge ein in Eg. swl. Körper vom F. 224°, wahrscheinlich ein Phosphorsäureester. — *Tetrachlor-m-oxybenzaldehyd* (IV.) $C_7H_2O_2Cl_4$, durch Reduktion des in Eg. gelösten Chinondichlorids mit $SnCl_2$ und konz. HCl. — Farblose Nädelchen aus Bzl. vom F. 189—190°. Ll. in Ä., A, Bzl. und Eg., wl. in Lg. L. ferner in Natronlauge u. Natriumcarbonatlsg. mit gelber Farbe. — Acetylverbindung, $C_9H_4O_3Cl_4$. Weifse Krystallnadeln aus Eg. F. 112°. Ll. in A., Ä., Eg., Chlf., Bzl., swl. in Lg. — *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_8ON_2Cl_4$, gelbe, feine Nadeln aus Eg. F. 124 bis 125°. L. in Ä., Eg., Bzl., wl. in A. u. Lg., ll. in Alkalien mit gelber Farbe. — Acetylverb. des Phenylhydrazons, $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_4$. Gelbe, tafelförmige Krystalle aus Eg. F. 188—189°. Ll. in Ä., Bzl., wl. in A., swl. in Eg. und W. — Diacetylverb. des Phenylhydrazons, $C_{17}H_{12}O_3N_2Cl_4$, aus der Monoacetylverb. u. Essigsäureanhydrid infolge Acetylierung der Imidogruppe. Hellbräunliche Krystalle aus Eg. F. 148°. L. in organischen Lösungsmitteln. — *Tetrachlor-m-äthoxybenzaldehyd*, $C_9H_6O_2Cl_4$, durch Einw. von Na-Äthylat und J-Äthyl auf Tetrachlor-m-oxybenzaldehyd. Farblose, verfilzte Nadeln aus Eg. F. 67—68°. Ll. in A., Ä. und Eg, unl. in NaOH-Lsg. Phenylhydrazon, $C_{15}H_{12}ON_2Cl_4$, gelbe Blättchen aus Eg. F. 111—112°. Ll. in A., Ä., Eg. *Tetrachlor-m-oxybenzaldoxim*, $C_7H_3O_2NCl_4$, feine weifse Nädelchen aus Bzl. F. 194—195°. Ll. in A., Ä, Chlf., schwerer l. in Bzl. — *Acetyltetrachlor-m-oxybenzonitril*, $C_9H_3O_2NCl_4$, aus dem vorher beschriebenen Oxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, schwach rötliche Nadeln aus Eg. F. 145—146°. Ll. in Ä., A., Eg. *Tetrachlor-m-oxybenzonitril*, C_7HONCl_4, aus der Acetylverb. durch Kochen mit Na-Äthylat; gelblichweifse Blättchen aus Bzl. F. 219—220°. — *Tetrachlor-m-oxy-*

benzamid, $C_7H_3O_2NCl_4$, durch Verseifen des Nitrils mit 10%iger HCl bei 200°. Lange Nadeln aus Eg. vom F. 260—261°. Ll. in A, Ä. und verd. HCl, swl. in Eg. — *Tetrachlor-m-oxybenzoësäure*, durch Verseifung des Amids nach der BOUVEAULT-GATTERMANN'schen Methode mit $NaNO_2$ u. H_2SO_4. Identisch mit der ZINCKE'schen Säure (vgl. oben). F. 172°. Sie wurde auch durch direkte Oxydation des Tetrachlor-m-oxybenzaldehyds erhalten. — *Tetrachlor-m-oxybenzalchlorid*, $C_7H_2Cl_6O$, aus Tetrachlor-m-oxybenzaldehyd und PCl_5; farblose, quadratische Säulen aus Eg. vom F. 86—87°. Ll. in organischen Lösungsmitteln. Aus verd. Essigsäure krystallisiert es in büschelförmigen Nadeln vom F. 66—68° u. 3 Mol. Krystallwasser. — Es wird auch durch Reduktion des Dichlormethyltrichlorchinondichlorids erhalten, ein Beweis, daſs der Chinon-O in dem letzteren noch intakt ist. — Acetylverb., $C_9H_4O_2Cl_6$. Farblose Doppelpyramiden aus Eg. vom F. 80—81°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4118—28. 28/12. [3/12.] 1901. Kiel. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Theodor Posner, *Über einige neue Kondensationsreaktionen der Diketone.* In seinen letzten Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2983; **34**. 2643; C. **1900**. II. 1208; **1901**. II. 994) hat Vf. gezeigt, daſs bei den Diketonen und Ketosäuren die normale Reaktionsfähigkeit der Ketogruppen mit Merkaptan nach bestimmten Regeln abgeschwächt oder völlig aufgehoben wird, wenn sich im Molekül noch eine zweite Carbonylgruppe in nicht zu groſser Entfernung befindet, und zugleich in einer der ersten Ketogruppe benachbarten Methyl- oder Methylengruppe ein oder mehrere H-Atome durch Alkyl ersetzt sind. Die Beeinflussung tritt besonders stark hervor, wenn die Carbonylgruppen an Benzolreste gebunden sind. Enthält das Molekül zwei Ketogruppen, so reagiert nur eine derselben unter den genannten Bedingungen mit Merkaptan, hat diese aber sich kondensiert, so zeigt die zweite Ketogruppe keine der sonst charakteristischen Rkk. mehr.

Es wurde nun durch Unters. der Einw. von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid auf Diketone festzustellen versucht, ob die Beeinflussung der Ketogruppen sich auch bei anderen Kondensationsrkk. zeigt, ob und wann also auch bei anderen Rkk. nur eine der beiden Ketogruppen in normaler Weise reagiert. Es ergab sich aber bei fast allen untersuchten Diketonen normale Reaktionsfähigkeit. Ob das an dem gröſseren Reaktionsvermögen der benutzten Verbb. gegenüber den Ketogruppen oder an einer prinzipiellen Verschiedenheit des Reaktionsmechanismus liegt, soll versucht werden, zu entscheiden. Nur bei Benzil und Dimethylacetonylaceton gelang es bisher nicht, bei Anwendung von Semicarbazid beide Ketogruppen zur Rk. zu bringen, obwohl beide Diketone Dioxime liefern.

Bei der Kondensation der β-Diketone mit Semicarbazid wurden analog den mit Phenylhydrazin u. Hydroxylamin früher gemachten Erfahrungen ringförmige Verbb. des Typus $\begin{array}{l} \text{Alk}\cdot\text{C}{=}\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{Alk} \\ \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}\text{———}\text{N} \end{array}$ erhalten, indem stets 1 Mol. des Diketons mit 1 Mol. Semicarbazid unter Austritt von $2H_2O$ reagiert. Die Konstitution dieser Verbb. wurde dadurch erwiesen, daſs bei der Darst. der Ag-Salze die Gruppe ·CO·NH· abgespalten wird, und sich die Ag-Salze der Pyrazolbasen bilden, aus denen leicht die entsprechenden Pyrazole erhalten werden. Die Rk. folgt wahrscheinlich der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \text{Alk}\cdot\text{C}{=}\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{Alk} \\ \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}\text{———}\text{N} \end{array} + AgNO_3 + H_2O = \begin{array}{l} \text{Alk}\cdot\text{C}{=}\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{Alk} \\ \text{Ag}\cdot\text{N}\text{———}\text{N} \end{array} + CO_2 + NH_4NO_3.$$

Auch bei Einw. anderer Agentien tritt eine Abspaltung der Gruppe ·CO·NH· und B. der entsprechenden Pyrazolbasen leicht ein. Bei diesen Versuchen lieſs sich auch die Herabminderung der Reaktionsfähigkeit der Ketogruppen nach dem ein-

gangs erwähnten Gesetz besonders in der Nachbarschaft von Phenylgruppen deutlich erkennen.

Experimenteller Teil (in Gemeinschaft mit **P. Fackelmann**). *Diacetylbisemicarbazon*, $C_6H_{12}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$, aus Diacetyl und Semicarbazidchlorhydrat; feine Tafeln aus Eg., F. 278—279°, l. in Eg., unl. in W., A., Ä., Bzl., CS_2. Ein Monosemicarbazon wurde nicht erhalten. — *Diacetylphenylhydrazonsemicarbazon*, $C_{11}H_{15}ON_5$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$, aus Diacetylmonophenylhydrazon und Semicarbazidchlorhydrat. Nadeln aus A., F. 229—230°, l. in A. u. Eg., unl. in W. u. Ä. — *Acetylpropionyldioxim*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, wurde aus Acetylpropionyl und Hydroxylaminchlorhydrat direkt erhalten und erwies sich identisch mit der von SCHRAMM aus Isonitrosomethylpropylketon dargestellten Verb. *Acetylpropionylbisemicarbazon*, $C_7H_{14}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot C(N_2H \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(N_2H \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Acetylpropionyl und Semicarbazidchlorhydrat, Nadeln aus Eg., F. 251—252°, unl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Acetylpropionylphenylhydrazonsemicarbazid*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus dem Monophenylhydrazon u. Semicarbazidchlorhydrat; gelblichrote Nadeln aus A., F. 199—200°.

Benzil kondensiert sich mit Semicarbazid nur beim Erhitzen u. bei Anwendung freien Alkalis. Erwärmt man äquimolekulare Mengen beider Verbb. in verd. alkoh. Lsg. unter NaOH-Zusatz ½ Stde. auf 60°, so entsteht *α-Benzilmonosemicarbazon*, $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 164 bis 165°, l. in A., Ä., Eg., Alkalien und SS. Bei Anwendung eines großen Überschusses von Semicarbazidchlorhydrat und mehrstündigem Kochen entsteht dagegen *β-Benzilmonosemicarbazon*, gelblichgrüne Nadeln aus Eg., F. 221°, l. in A., Ä., Eg. Die beiden Verbb. sind jedenfalls stereoisomer u. besitzen folgende Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot \overset{\|}{N} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \overset{\|}{N} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{array}.$$

Bei der B. der β-Verb. entsteht in geringer Menge eine nicht näher untersuchte Verb. vom F. 138—139° als Nebenprod.

Acetylaceton kondensiert sich mit Semicarbazidchlorhydrat zu *3,5-Dimethylpyrazol-1-carbonamid*, $C_6H_9ON_3$ (I.), Krystalle aus verd. A., F. 111,4—112,4°, l. in A., Ä. und h. W. Bei Zusatz von ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. zur Lsg. der Substanz in h. W. entsteht das Ag-Salz des 3,5-Dimethylpyrazols, aus welchem letztere Base leicht erhalten wurde. Sie bildet sich auch beim Erwärmen des Cyklosemicarbazons mit HCl. Der Vers., Acetylaceton mit 2 Mol. Semicarbazid zu kondensieren, gelang nicht. — Aus Methylacetylaceton und Semicarbazidchlorhydrat entsteht *3,4,5-Trimethylpyrazol-1-carbonamid*, $C_7H_{11}ON_3$ (II.), Nadeln aus A., F. 148 bis 149°, ll. in h. W., A. u. Ä. Liefert mit $AgNO_3$ das Ag-Salz des 3,4,5-Trimethylpyrazols, aus welchem die freie Base dargestellt wurde.

I. $CH_3 \cdot C \cdot CH : C \cdot CH_3$ ($\overset{\|}{N}$——$\overset{|}{N} \cdot CO \cdot NH_2$)

II. $CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_3$ ($\overset{\|}{N}$————$\overset{|}{N} \cdot CO \cdot NH_2$)

III. $CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_3$ ($\overset{\|}{N}$————$\overset{|}{N} \cdot C_6H_5$)

Molekulare Mengen von Methylaceton u. Phenylhydrazin kondensieren sich, wie erwartet, zu *3,4,5-Trimethyl-1-phenylpyrazol*, $C_{12}H_{14}N_2$ (III.), Öl, Kp_{760}. 278—280°. Chlorhydrat, hellgrünliche Nadeln, F. 52—53°. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 100 bis 103°, wl. in W. — Benzoylaceton reagiert mit Semicarbazid erst beim Erwärmen, also weit schwerer als Acetyl- und Methylacetylaceton. Es bildet sich *3-Phenyl-5-methylpyrazol-1-carbonamid*, $C_{11}H_{11}ON_3$ (IV.), sehr feine Nädelchen aus viel W., F. 154—156°, l. in A. und Ä. Spaltet bei Einw. von $AgNO_3$ ebenfalls die Gruppe ·CO·NH· ab unter B. des Ag-Salzes des 3-Phenyl-5-methylpyrazols.

— Noch weit schwerer als Benzoylaceton, erst nach mehrstündigem Kochen, reagiert Benzoylacetophenon mit Semicarbazidchlorhydrat. Hierbei wird aber das jedenfalls intermediär entstehende Cyklosemicarbazon zersetzt, und es resultiert direkt 3,5-Diphenylpyrazol (V.).

$$\text{IV.}\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot CH:C\cdot CH_3 \\ \quad\ \ \| \qquad\quad | \\ \quad\ \ N\text{———}N\cdot CO\cdot NH_2 \end{array} \qquad \text{V.}\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:CH\cdot C\cdot C_6H_5 \\ \quad\ \ | \qquad\quad \| \\ \quad\ \ NH\text{———}N \end{array} \qquad \text{VI.}\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:N\cdot O \\ \quad\ \ | \\ \quad\ \ CH:C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Mit Hydroxylamin kondensiert sich Benzoylacetophenon zu dem von GOLDSCHMIDT beschriebenen Diphenylisoxazol (VI.).

Acetonylacetonbisemicarbazon, $C_8H_{16}O_2N_6 = CH_3\cdot C(N_2H\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(N_2H\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$, aus Acetonylaceton und Semicarbazidchlorhydrat, krystallinisches Pulver aus viel W., F. 223—224°, unl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Dimethylacetonylacetonmonophenylhydrazon*, $C_{14}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$, entsteht aus 1 Mol. Dimethylacetonylaceton u. 2 Mol. essigsaurem Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur. Braunrote Nadeln aus Essigsäure, F. 55—57°, l. in A. und Eg. Mit Semicarbazidchlorhydrat entsteht analog *Dimethylacetonylacetonmonosemicarbazon*, $C_9H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$, feinkrystallinischer Körper aus A., F. 201°. Auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Phenylhydrazin oder Semicarbazid gelang es nicht, eine Kondensation der zweiten Ketogruppe zu erzielen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3973—86. November [23/11.] 1901. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

FAHRENHORST.

Joh. Maier, *Über eine neue Bildungsweise der Azobenzoësäuren.* Vf. hat gefunden, daſs die von FRIEDLÄNDER u. HENRIQUES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2801) am Nitrobenzaldehyd studierte allgemeine Rk. der aromatischen Aldehyde, unter dem Einfluſs wss. oder alkoh. Alkalien 1 Mol. S. u. 1 Mol. A. zu bilden, nicht in dieser Phase stehen bleibt, wenn man starke Natronlauge (40° Bé.) verwendet. In diesem Falle reagieren Nitrobenzoësäure und Nitrobenzylalkohol weiter unter B. von Azobenzoësäure. Vf. glaubt, daſs die Rk. im Sinne folgender Gleichungen verläuft:

$$\begin{array}{l} HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{array}{c} O \quad\quad H_2 \\ O \longrightarrow HO \end{array}\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ \qquad\qquad + \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N\!<\!\begin{array}{c} O \quad\quad H_2 \\ O \longrightarrow HO \end{array}\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{array} = \begin{array}{l} HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N \\ \qquad\qquad\quad \| \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N \end{array} + \begin{array}{l} 2\,HO_2C\cdot C_6H_4NO_2 \\ + 2\,H_2O. \end{array}$$

Die Rk. ist allgemeiner Anwendung fähig. Untersucht wurden die 3 (o-, m- und p-)Nitrobenzaldehyde. Für o-Nitrobenzaldehyd wurde in folgender Weise gearbeitet. Man übergieſst 100 g Aldehyd mit 200 g NaOH (40° Bé.). Beim Umschütteln erwärmt sich das Gemisch, erstarrt bald und erwärmt sich nach einigen Augenblicken wieder infolge Eintritts einer sehr heftigen Rk. auf ca. 125°. Nach 2 Min. gesteht die M. zu einem fast trockenen Brei. Man l. nun in 2 l h. W. u. säuert mit HCl an, wobei ein dunkelbrauner Nd. entsteht, der durch Krystallisation aus sd. Eg. reine, bei 237° schm. o-Azobenzoësäure lieferte. Dieselbe war identisch mit der von GRIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1869) erhaltenen. Analog wurden m- und p-Azobenzoësäure erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4132—34. 28/12. [9/12.] 1901. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. von Prof. MEYER.) HÖNIGSBERGER.

Max Fortner, *Über einige Derivate der β-Kresotinsäure.* Die Reindarst. der *Nitro-o-kresotinsäure*, $C_6H_2(CH_3)^3(OH)^2(COOH)^1(NO_2)^5$, gelang dem Vf. nach dem Verf. von EINHORN (LIEBIG's Ann. **311**. 47; C. **1900**. II. 184) durch Umkrystallisieren aus verd. A. nicht, leicht dagegen durch Acetylieren und darauffolgendes Verseifen. Weiſse, kaum einen Stich ins Gelbliche zeigende Nädelchen, F. 199°. Diese

Nitrosäure ließ sich entgegen den Angaben von EINHORN sehr wohl durch A. und HCl-Gas, besser jedoch unter Zusatz von 20% H_2SO_4 esterifizieren. — *5-Nitro-acetyl-o-kresotinsäure*, $C_{10}H_9O_5N$, schwach gelb gefärbte Krystallm. aus verd. A., F. 142°, l. in A., wl. in Eg. und W. — Eine Einführung von Br oder NO_2 in die 5-Nitro-o-kresotinsäure gelang nicht. — *5-Nitro-o-kresotinsäurechlorid*, $C_8H_6O_4NCl$, dargestellt mit Hilfe von Thionylchlorid nach dem Verf. von H. MEYER (Monatshefte f. Chemie **22**. 415; C. **1901**. II. 527), rhombische, durchsichtige, an der Luft leicht matt werdende Krystalle aus Bzl., F. 86—88°, ll. in Bzl. — *5-Nitro-o-kresotinsäureamid*. $C_8H_8O_4N_2$, kleine, gelbliche Krystalle aus A., F. 231°, zwl. in A. und Eg., färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv rot. — *5-Nitro-o-kresotinsäureanilid*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$, etwas gelblich gefärbte Nadeln aus A., F. 208°, swl. in A., wird durch $FeCl_3$ dunkelrot mit einem Stich ins Violette gefärbt. — *5-Nitro-o kresotinsäurepiperidid*, $C_{13}H_{16}O_4N_2$, schwach gelb gefärbte, glänzende Krystalle aus A., F. 125°, wird durch $FeCl_3$ rein rot gefärbt. — *Di-5-nitro-o-kresotinsäurephenylhydraxid*, $C_{27}H_{18}O_8N_4$, kleine, schwach gelb gefärbte Krystalle aus A. oder Eg., F. 255° unter Zers., swl. in A. und Eg.

5-Brom-o-kresotinsäure, durch Erhitzen einer Suspension von o-Kresotinsäure in der 6—8-fachen Menge Chlf., mit der berechneten Menge Br, gel. in Chlf., F. 236° (THIELE u. EICHWEDE: 231—232°). — *5-Bromacetyl-o-kresotinsäure*, $C_{10}H_9O_4Br$, weiße Nadeln aus verd. A., F. 155°. — *5-Brom-o-kresotinsäurechlorid*, $C_8H_6O_2BrCl$, dargestellt mit Hilfe von Thionylchlorid, rhombische, an der Luft leicht verwitternde Täfelchen aus Bzl., F. 80—85°, ll. in Bzl. — *5-Brom-o-kresotinsäureamid*, $C_8H_8O_2NBr$, weiße Blättchen aus A., F. 75—78°, swl. in h. W., wl. in h. A. u. Eg., wird durch $FeCl_3$ zuerst rot, dann violett gefärbt. — *5-Brom-o-kresotinsäureanilid*, $C_{14}H_{12}O_2NBr$, weiße, stäbchenförmige Krystalle aus A., F. 125°, wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — *5-Brom-o-kresotinsäurepiperidid*, $C_{13}H_{16}O_2NBr$, kleine, weiße, glitzernde Krystalle aus A., F. 82—84°, wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. (Monatshefte f. Chemie **22**. 939—54. Nov. [11/7.*] 1901. Prag. Chem. Lab. d. deutsch. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. B. Power u. **F. Shedden**, *Derivate der Gallussäure*. Vff. haben folgende Derivate der Gallussäure dargestellt: *Dinitrodiacetylgallussäureäthylester*, $C_6(NO_2)_2\cdot(C_2H_3O_2)_2OH\cdot COOC_2H_5$, entsteht bei der Nitrierung des Triacetylgallussäureäthylesters. Citronengelbe Nadeln, F. 165°. Bei Einw. von Acetanhydrid liefert es *Dinitrotriacetylgallussäureäthylester*, $C_6(NO_2)_2(C_2H_3O_2)_2\cdot COOC_2H_5$, farblose Nadeln, welche allmählich gelb werden, F. 145—146°. Die k. alkoh. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung, beim Kochen aber wird sie bläulichgrün. — Kocht man eine alkoh. Lsg. des Dinitrodiacetylgallussäureesters mit Natriumäthylat, so scheidet sich beim Stehen das Natriumsalz des *Dinitrogallussäureäthylesters* als rotes, krystallinisches Pulver aus. Der durch Zusatz von HCl zur wss. Lsg. gefällte Ester, $C_6(NO_2)_2(OH)_2\cdot COOC_2H_5$, bildet kleine, gelbe Tafeln vom F. 153—154°. Er wird ebenso aus Dinitrodiacetylgallussäureester durch Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 erhalten.

Reduziert man Dinitrogallussäureäthylester mit Zinn und HCl, so resultiert *Monamidogallussäureäthylesterchlorhydrat*, $C_6H(NH_2)(OH)_2\cdot COOC_2H_5, HCl\cdot H_2O$, weiße, nadelförmige Krystalle vom F. 210° unter Zersetzung, welche aus ihrer wss. Lsg. durch kons. HCl gefällt werden können. Zugleich entsteht bei der Rk. auch *Diamidogallussäureäthylesterchlorhydrat*, $C_6(NH_2)_2(OH)_2\cdot COOC_2H_5, 2HCl$. F. 197° unter Zersetzung, ist sehr leicht oxydierbar. Es löst sich leicht in W., wobei sich die Lsg. unmittelbar blau färbt. Die Farbe wird durch sehr wenig Eisenchlorid intensiver, durch einen Überschuß aber zerstört. — Bei Einw. von salpetriger Säure auf Monamidogallussäureäthylester entsteht *Diazoäthylgallat*, $C_6H(OH)_2COOC_2H_5\cdot N{<}\overset{O}{\underset{N}{}}$, feine, rötlichbraune Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 182° mit plötzlicher Zersetzung. Beim Erhitzen mit W. im Einschmelzrohr auf 220° wird der Stickstoff völlig elimi-

niert und Gallussäureäthylester gebildet. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 242—43. 14/12. [5/12.*] 1901.) FAHRENHORST.

N. Ljubawin (in Gemeinschaft mit **Krassowski, Iwanow** u. **Mottl**), *Über die gegenwärtige Einwirkung von Tannin und Brechweinstein.* Die bei dieser, in der Färbereitechnik angewandten Rk. entstehenden Niederschläge in wss. Lösung sind $C_{14}H_9(SbO)_3 + H_2O$, falls der Nd. bei gewöhnlicher Temperatur, und $C_{14}H_7SbO_6$, falls derselbe bei 100° getrocknet worden ist. Unter gewissen Umständen bildet sich der Nd. überhaupt nicht, so zum Beispiel, falls 1%ig. Brechweinsteinlsg. in 1%ig. Tanninlsg. gegossen wird. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 680—84. 10/12. [Mai] 1901. Moskau. Techn. Univ.-Lab.) DAUGE.

J. B. Cohen und **C. E. Whiteley**, *Experimente über die Bildung optisch-aktiver Verbindungen aus inaktiven Substanzen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1901**. I. 216.) *Zimmtsäureamylester*, aus Zimmtsäurechlorid und Amylalkohol, farbloses Öl von schwachem Amylalkoholgeruch. Kp_{20}. 186—188°, D^{20}_{20}. 0,975. Das Dibromderivat bildet ein farbloses Öl. — *Zimmtsäurementhylester*, $C_{19}H_{26}O_2$, aus Cinnamylchlorid und Menthol, hellgelbe, nicht krystallisierende Fl. Das *Dibromderivat*, $C_{19}H_{26}O_2Br_2$, bildet farblose Nadeln aus Eg., F. 84°. — *Tetrabromdicinnamylweinsäure*, aus Dicinnamylweinsäureanhydrid u. Br in Chlf.-Lsg., farblose Krystalle. Wird durch Alkali völlig zers., mit NH_3 entsteht Monobromcinnamid, $C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot CO \cdot NH_2$. — *Brenztraubensäurementhylester*, $C_{13}H_{22}O_3$, Kp_{22}. 136—140°, $D^{11,5}_4$. 0,9917, $[\alpha]_D^{17,6} = 181,7°$. — *Mesakonsäurementhylester*, $C_{25}H_{42}O_4$, dicke Fl., $D^{17,6}_4$. 0,9904, $[\alpha]_D^{17,6} = -91,05°$. — Bei der Reduktion mittels des Aluminiumquecksilberpaars entsteht *Brenzweinsäurementhylester*, $C_{25}H_{44}O_4$, fl., $D^{11,8}_4$. 0,978, $[\alpha]_D^{11,8} = -71,6°$. — *α-Methylzimmtsäurementhylester*, $C_{20}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOC_{10}H_{19}$, wurde aus α-Methylzimmtsäurechlorid vom F. 48—50° durch Erhitzen mit Menthol dargestellt. Tafeln aus Methylalkohol, F. 50°, $[\alpha]_D^{20} = -20,44°$. Wird durch Einw. des Aluminiumquecksilberpaars sehr langsam reduziert zu *α-Methylhydroxizimmtsäurementhylester* vom F. 37°.

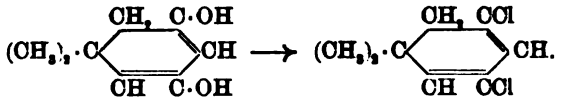
Die grofse Verschiedenheit, mit welcher Zimmtsäuremethyl- und -menthylester einerseits und α-Methylzimmtsäurementhylester andererseits bei Einw. des Aluminiumquecksilberpaars reduziert werden, liefs vermuten, dafs die Einführung der Methylgruppe in die Seitenkette des Säureradikals die Einw. des Paars verzögerte. Es wurde daher der Reduktionsbetrag des Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isopropylesters der α Methylzimmtsäure untersucht und gefunden, dafs sie alle leicht und vollständig reduziert wurden. Die Eigenschaften der Ester zeigt folgende Tabelle:

	D^{15}_{15}.	F.	Kp.
Methylester	—	39°	—
Äthylester	1,049	—	155—160° (30 mm)
Propylester	1,027	—	162—165° (25 mm)
Isopropylester	1,026	—	155—160° (20 mm)

(J. Chem. Soc. London **79**. 1305—12. Dezember 1901. Leeds. The Yorkshire College.) FAHRENHORST.

A. W. Crossley und **H. R. Le Sueur**, *Substituierte Dihydrobenzole.* Behandelt man 2,6-Diketo-4,4-dimethylhexamethylen (Dimethyldihydroresorcin) mit PCl_5, so werden beide O-Atome anscheinend als Hydroxylgruppen entfernt, und es entsteht *2,6-Dichlor-4,4-dimethyldihydrobenzol*, eine farblose, stark lichtbrechende Fl. Sie besitzt Kp_{22}. 91°, riecht schwach nach Terpentin, verharzt langsam an der Luft und geht beim Kochen mit verd. H_2SO_4 wieder in Dimethyldihydroresorcin über. Bei

Einw. von Na in feuchter äth. Lsg. werden beide Cl-Atome durch H ersetzt, und es resultiert *4,4-Dimethyldihydrobenzol*, eine klare, farblose, bewegliche Fl. vom Kp. 111°



und ausgeprägtem Terpentingeruch. Es ist homolog mit den Terpenen, welchen es in chemischer Beziehung gleicht. So entfärbt es Brom in Chlf.-Lsg.; mit konz. H_2SO_4 entsteht eine blutrote, beim Stehen in violett übergehende Färbung; mit HBr liefert es ein krystallinisches Hydrobromid. Vff. sind beschäftigt, die Verb. näher zu untersuchen und analoge KW-stoffe darzustellen. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 245—46. 14/12. [5/12.*] 1901.) FAHRENHORST.

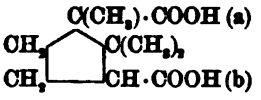
H. E. Armstrong und **T. M. Lowry**, *β-Bromcampher*. Vff. haben kürzlich (S. 119) die Bildung von Derivaten des β-Bromcamphers bei der Zers. der Sulfobromide der REYCHLER-Reihe der substituierten Camphersulfonsäuren beschrieben. Bei der Behandlung des unsubstituierten Sulfobromids in analoger Weise erhielten sie die Muttersubstanz der β-Reihe, den *β-Bromcampher*, vom F. 79°, $[\alpha]_D = +18°$ in 3,3%ig. Acetonlösung, dessen Konstitution durch direkte Oxydation zu β-Bromcamphersäure festgestellt wurde.

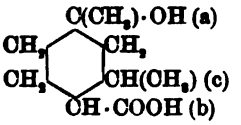
Gleichzeitig wurde die Substanz auch von FORSTER aus Hydroxycamphen dargestellt (s. folgendes Ref.), und beide Verbb. erwiesen sich als völlig identisch. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 244—45. 14/12. [5/12.*] 1901.) FAHRENHORST.

M. O. Forster, *β-Bromcampher* (s. vorst. Ref.). Behandelt man eine Lsg. von 1-Hydroxycamphen (1,5 Mol.) (J. Chem. Soc. London **79**. 644; C. **1901**. I. 1161; II. 115) in Natriumacetat enthaltendem Eg. mit einer Lsg. von Brom (1 Mol.) in Eg., so fällt W. einen neuen Körper, welcher durch Br leicht in β-Dibromcampher vom F. 114° übergeht und daher *β-Bromcampher*, $C_{10}H_{15}OBr$, darstellen muſs. Die Bedeutung dieser Beobachtung für die Konstitution des 1-Hydroxycamphens soll später erörtert werden. Der β-Bromcampher bildet lange, farblose, prismatische Nadeln aus A., Prismen aus Lg., vom F. 78°, $[\alpha]_D = +19°$ in A. und $= +16°$ in Chlf. Alkoh. KOH eliminiert Brom und verwandelt die Substanz in eine ungesättigte S., welche wahrscheinlich der Campholenreihe angehört. Das *Oxim* bildet glänzende, rhomboedrische Platten aus A. vom F. 156°. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 245. 14/12. [5/12.*] 1901.) FAHRENHORST.

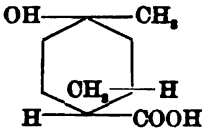
W. H. Perkin jun. und **J. Yates**, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid. Teil II.* Bei Einw. von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid haben die Vff. früher (J. Chem. Soc. London **79**. 332; C. **1900**. I. 545; **1901**. I. 781) die Laktone zweier Hydroxyhexahydroxylylsäuren erhalten, welche mangels näherer Kenntnis der Konstitution als A- und B-S. unterschieden wurden. Bei Einw. von rauchender HBr gehen die SS. oder ihre Laktone in A-, resp. B-Bromhexahydroxylylsäure über. Die ausgesprochene Vermutung, daſs diese SS. die Transmodifikationen darstellen, hat sich nun bestätigt, indem es den Vff. gelungen ist, auch die Laktone der entsprechenden Cishydroxysäuren aus den Prodd. der Einw. von $AlCl_3$ auf Camphersäureanhydrid zu isolieren und die Hydroxysäuren ebenso wie die analogen Bromsäuren zu erhalten. Sie wurden als C- u. D-Hydroxyhexahydroxylylsäuren bezeichnet.

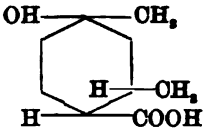
Vergleicht man die Formel der Camphersäure (I.) mit derjenigen der Hydroxyhexahydroxylylsäure (II.), so sieht man, daſs zu den beiden asymmetrischen C-Atomen a u. b der ersteren noch ein drittes c hinzukommt.

I. 

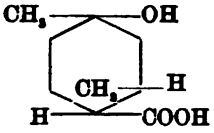
II. 

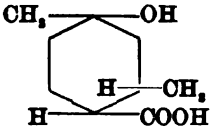
Alle vier Hydroxysäuren sind inaktiv, und es ist daher bei ihrer B. aus dem stark rechts drehenden Camphersäureanhydrid Racemisierung eingetreten. Da nun im Fall einer Substanz mit drei asymmetrischen C-Atomen vier äufserlich kompensierte Kombinationen möglich sind, so liegen diese jedenfalls in den beschriebenen

III. 

IV. 

vier SS. vor. Die Konstitution der Transmodifikationen wird durch Formel III. u. IV., diejenige der Cismodifikationen durch V. und VI. dargestellt.

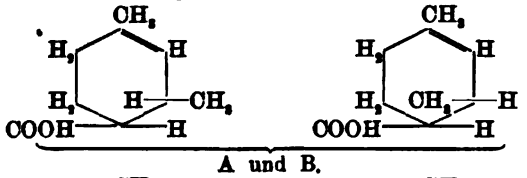
V. 

VI. 

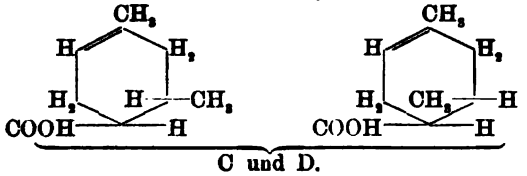
Jeder Modifikation ihre besondere Konfiguration zuzuteilen, ist zur Zeit noch nicht möglich.

Kürzlich ist wiederum die Frage erörtert worden (vgl. COHEN und WHITELEY, Proceedings Chem. Soc. **16**. 212; KIPPING, Proceedings Chem. Soc. **16**. 226; C. **1901**. I. 216. 364), ob bei der Umwandlung einer optisch aktiven Substanz mit n asymmetrischen C-Atomen in eine solche mit n + 1 derartiger Atome die Konfiguration der ursprünglich vorhandenen asymmetrischen Atome einen direkten Einfluſs auf diejenige des neu entstehenden asymmetrischen C-Atoms ausübt. Diese Frage läſst sich auch, was bisher anscheinend übersehen ist, aus der Betrachtung inaktiver Substanzen beantworten. So zeigt im vorliegenden Fall der Umstand, daſs bei Einw. vo $AlCl_3$ auf Camphersäureanhydrid die vier Hydroxyhexahydroxylylsäuren in ganz verschiedenen Mengen entstehen, daſs die Konfiguration der beiden ursprünglichen asymmetrischen C-Atome auf diejenige des während der Rk. asymmetrisch werdenden einen direkten Einfluſs ausübt.

Kocht man die vier Bromhexahydroxylylsäuren mit Na_2CO_3, so werden sie unter HBr-Entw. u. B. von Tetrahydroxylylsäuren zers. Es müssen auf diese Weise vier verschiedene, äufserlich kompensierte SS. gebildet werden, deren Konstitution vielleicht durch folgende Formeln repräsentiert wird.



A und B.



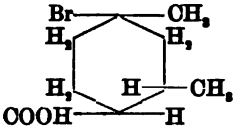
C und D.

Ein Beweis für die wirkliche Stellung der doppelten Bindungen in diesen SS. kann zur Zeit noch nicht erbracht werden.

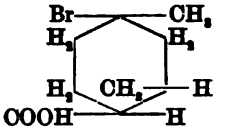
Es wurde endlich noch die von BENTLEY und PERKIN (J. Chem. Soc. London 71. 173; C. 97. I. 640) durch Reduktion von Xylylsäure mittels Na und Isoamylalkohol erhaltene Tetrahydroxylylsäure, welche entweder Δ^1- oder Δ^6-S. darstellt, mit den neuen SS. verglichen und in ihren Eigenschaften ihnen äufserst ähnlich gefunden.

Experimenteller Teil. Das erhaltene Gemisch der Laktone wurde in die Hydroxysäuren verwandelt und dann der Dampfdest. unterworfen. Die Cishydroxysäuren werden hierbei in Laktone verwandelt und gehen mit Dampf über. Merkwürdigerweise reifsen sie auch einen Teil der Transsäuren mit, welche allein nicht mit Wasserdampf flüchtig sind. Die übergegangenen Laktone werden hydrolysiert und einige Tage stehen gelassen, wobei die Cissäuren allmählich in Laktone übergehen, welche dann von den Transsäuren durch Na_2CO_3 getrennt werden. Läfst man auf die Mischung der Cislaktone rauchende HBr einwirken, so entstehen die entsprechenden Bromhexahydroxylylsäuren VII. und VIII., welche durch Krystallisation aus Lg. getrennt werden, worin die C-Bromsäure weniger l. ist.

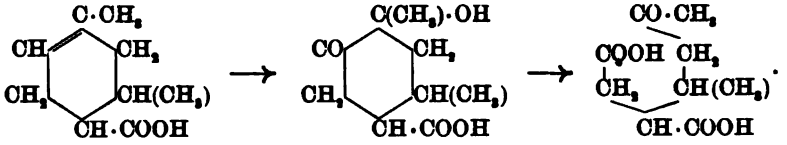
VII.



VIII.



C-Bromhexahydroxylylsäure, $C_9H_{15}\cdot O_2Br$, glänzende, prismatische Nadeln, F. 137 bis 138° bei schnellem Erhitzen, bei langsamem infolge HBr-Entw. niedriger, swl. in Lg., optisch inaktiv. Liefert in $NaCO_3$ gel. nach Ansäuern und Kochen der Lsg. neben etwas Lakton C-Tetrahydroxylylsäure, zu deren Unters. die erhaltene Menge nicht ausreichte. — *D-Bromhexahydroxylylsäure*, $C_9H_{15}O_2Br$, Nadeln aus Lg., F. 128 bis 130°, wl. in k. Lg., ll. in h. Lg. u. Ä. Die äth. Lsg. ist inaktiv. Löst sich in Na_2CO_3-Lsg. u. geht dabei über in *D-Tetrahydroxylylsäure*, $C_9H_{15}\cdot COOH$, krystallisiert schwierig in Platten aus verd. Methylalkohol, F. 87°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in W. Mit Dampf leicht flüchtig, destilliert ohne Zers. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ in verd. Na_2CO_3-Lsg. entsteht eine *einbasische Säure*, $C_9H_{14}O_4$, hellgelbes Öl, sll. in W. Diese liefert bei weiterer Oxydation mit Kaliumbichromat u. Schwefelsäure eine *zweibasische Säure*, $C_9H_{14}O_5$, farblose Platten, F. 167°, sll. in W. Diese S. zeigt alle Rkk. einer Ketosäure und enthält jedenfalls die Gruppe $CH_3\cdot CO$. Die Oxydation der D-Tetrahydroxylylsäure geht möglicherweise folgendermafsen vor sich:

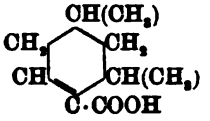


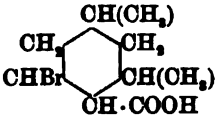
Säure $C_9H_{14}O_4$. Säure $C_9H_{14}O_5$.

Lakton der A-Transhydroxyhexahydroxylylsäure, Kp_{748}. 264°, D^{15}_{15}. 1,0606. Wurde krystallisiert erhalten und bildet Nadeln aus Lg. vom F. ca. 55°. Bei Einw. von rauchender HBr entsteht *A-Bromhexahydroxylylsäure*, $C_9H_{15}O_2Br$, glänzende Prismen aus Lg., F. ca. 133°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, swl. in k. Lg. Die äth. Lsg. ist inaktiv. — *A-Chlorhexahydroxylylsäure*, $C_9H_{15}O_2Cl$, entsteht beim Kochen der Hydroxysäure mit konz. HCl, krystallinische M., F. ca. 92°, wurde aber nicht ganz rein dargestellt. — Beim Lösen der A-Bromsäure in Na_2CO_3 u. Kochen der Lsg. ent-

steht *A-Tetrahydroxylylsäure*, $C_9H_{14}O_3$, welche sich auch neben dem Lakton in kleiner Menge bei der Dest. der A-Hydroxysäure bildet. Farblose Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 80°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in W. in der Kälte, wl. in der Wärme. Krystallisiert aus W. in vierseitigen Platten. Wie alle untersuchten Tetrahydroxylylsäuren liefert sie beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 80° Xylylsäure und geht mit rauchender HBr wieder in A-Bromhexahydroxylylsäure über. Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. liefert eine *einbasische Säure*, $C_9H_{14}O_4$, von Ketoncharakter, Daraus wurde durch Kaliumbichromat u. H_2SO_4 eine ölige, nicht weiter untersuchte Ketonsäure erhalten.

B-Bromhexahydroxylylsäure, $C_9H_{15}O_3Br$, aus B-Hydroxyhexahydroxylylsäure u. HBr; Krystalle aus Lg., F. ca. 128° unter Zers. Beim Kochen der Na_2CO_3-Lsg. entsteht *B-Tetrahydroxylylsäure*, $C_9H_{14}O_3$, Krystalle aus verd. Essigsäure, F. ca. 68°, swl. in k., l. in h. W. — *Δ^1-Tetrahydroxylylsäure* (IX.) (BENTLEY u. PERKIN l. c.) liefert bei Einw. von rauchender HBr *2-Bromhexahydroxylylsäure* (X.), $C_9H_{15}O_3Br$, farblose Prismen aus Lg., F. 127° ohne Zers.

IX. 

X. 

Beim Kochen in Na_2CO_3-Lsg. entsteht außer Δ^1-Tetrahydroxylylsäure ein KW-stoff, wahrscheinlich Tetrahydro-m-xylol, nach der Gleichung:

$$C_9H_{15}O_3Br = C_8H_{14} + HBr + CO_2.$$

Es verhält sich also diese S. anders als die A-, B- und D-Bromhexahydroxylylsäuren. — Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 100° liefert Δ^1-Tetrahydroxylylsäure wie die entsprechenden A-, B- u. D-Säuren Xylylsäure. (J. Chem. Soc. London **79**. 1373—96. Dezember 1901. Manchester. The OWEN's College.) FAHRENHORST.

E. Börnstein, *Über Diphenylderivate.* Bei der Einw. von Kupferchlorür auf o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid entsteht nach ULLMANN und FORGAN (S. 44) unter gewissen Bedingungen, neben o-Chlornitrobenzol, als Hauptprod. Dinitro-2,2'-diphenyl, eine ähnliche Rk. beobachtete der Vf. in folgendem Fall: Zur Darst. aromatischer Sulfide aus Diazoverbb. ließ er *Cupronatriumthiosulfat*, $Cu_2S_2O_3 \cdot 3Na_2S_2O_3 + 6H_2O$, bezw. eine mit überschüssigem Thiosulfat vermischte Kupfervitriollsg. auf eine neutrale Benzoldiazoniumchloridlsg. einwirken. Unter lebhafter N-Entw. entstand ein dickes, braunes Öl, welches durch Lösen in PAe. von Harzen und durch Waschen mit SS. und Alkalien von kleinen Mengen basischer u. phenolartiger Körper befreit wurde. Überhitzter Wasserdampf trieb aus dem Rückstand *Phenylsulfid*, $(C_6H_5)_2S$, über und hinterließ das *Benzolazodiphenyl*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, von GRIESS. Gelbliche Krystallwarzen aus A.; F. 149,5°; Lsg. in konz. Schwefelsäure kirschrot; wird von Zinkstaub u. Salzsäure in Anilin u. *Xenylamin*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (F. 51°), gespalten. — Die hier festgestellte Fähigkeit der Thiosulfate, bei Ggw. von Cuproverbb. zwei Arylreste miteinander zu verketten, scheint auf das Anilin beschränkt zu sein; o- und p-Toluidin, sowie Sulfanilsäure gaben bei gleicher Behandlung nur die Sulfide, α-Naphtylamin lieferte α-Azonaphtalin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3968—69. 7/12. [29/11.] 1901. Berlin.) STELZNER.

Hans Stobbe und **Karl Niedenzu**, *Die beiden stereoisomeren Benzaldesoxybenzoine.* Nach KLAGES und KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 447) scheidet sich beim Einleiten von HCl in ein Gemisch äquivalenter Mengen von *Desoxybenzoin* und *Benzaldehyd Chlorbenzyldesoxybenzoin*, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot$

$CO \cdot C_6H_5$, aus, welches nach der Krystallisation aus A. und Eg. den F. 180—182° zeigt und beim Eintragen in heifse konz. Kalilauge *Benzaldesoxybenzoin*, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, vom F. 100° liefert. Bei Wiederholung dieser Verss. haben die Vff. gefunden, dafs sich neben dem Chlorbenzyldesoxybenzoin (welches konstant den F. 172—172,5° zeigte) stets *Benzamaron*, $C_6H_5 \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$, und ein bei 88—89° schm. Benzaldesoxybenzoin bildet, welches das Stereoisomere des bei 100° schm. Benzaldesoxybenzoins darstellt und als *Isobenzaldesoxybenzoin* bezeichnet wird. Weitere Versuche zeigten, dafs bei Verwendung eines Überschusses an Benzaldehyd die B. von Benzamaron fast ganz vermieden und die B. des Chlorbenzyldesoxybenzoins gesteigert wird, ferner dafs durch Steigerung der Reaktionstemperatur auf 75—80° die Ausbeute an Chlorprod. sinkt und diejenige des Isoketons steigt.

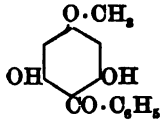
Das *Benzaldesoxybenzoin* wurde, aus PAe. krystallisiert, in farblosen, monoklinen Nadeln vom F. 101—102° erhalten; es löst sich in konz. Schwefels. mit orangeroter Farbe, die sich in mehreren Tagen nicht verändert; auf Zusatz von W. entsteht nach dieser Zeit keine Fällung; die Lsg. wird farblos. — Das *Isobenzaldesoxybenzoin* krystallisiert aus A. oder anderen Mitteln in gelben Säulen, bei schnellem Erkalten bisweilen in farblosen Nadeln, die sich nach längerem Stehen in die gelben Säulen verwandeln; beide Formen schm. bei 88—89°. Das Isobenzaldesoxybenzoin ist leichter l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln als sein Stereoisomeres; in konz. Schwefels. löst es sich mit purpurroter Farbe, die nach wenigen Sekunden in violett, später in dunkelgrün umschlägt; diese Farbe bleibt tagelang bestehen; auf Zusatz von W. wird sie orangerot. Das Isobenzaldesoxybenzoin ist identisch mit der Verb., die KLINGEMANN (LIEBIG's Ann. **275**. 99) bei der Dest. von Benzamaron erhielt und als „β-$C_{21}H_{16}O$" bezeichnete.

Die beiden stereoisomeren Benzaldesoxybenzoine können auf verschiedene Weise gegenseitig umgelagert werden, so durch bloíses Erhitzen, durch Belichtung oder Kochen der mit etwas Jod versetzten benzolischen Lsgg.

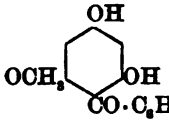
Die aus beiden Ketonen erhaltenen Derivate waren in den bisher untersuchten Fällen stets identisch. So liefern beide Ketone dasselbe Phenylhydrazon, mit Brom dasselbe Dibromid, mit HCl dasselbe Chlorbenzyldesoxybenzoin (F. 172—172,5°), mit Desoxybenzoin und Natriumäthylat dasselbe Benzamaron. Doch reagiert das Isoketon in den beiden letzteren Rkk. langsamer und schwerer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3897—3913. 7/12. [11/11.] 1901. Leipzig. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

J. Pollak, *Notiz über das Cotoin*. Nach KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3133; C. **88**. 145) können in zweiwertigen m-Phenolen nur dann zwei Isonitrosogruppen eintreten, wenn aufser der p-Stellung zu dem einen OH-Rest auch die Stelle zwischen den beiden OH-Gruppen unbesetzt ist, während zweiwertige m-Phenole, in denen die p-Stellung zu beiden Hydroxylen frei, die Stelle zwischen beiden jedoch besetzt ist, nur ein Mononitrosoderivat liefern. Da nun Cotoin bei der Nitrosierung durch KNO_2 nur ein Mononitrosoderivat liefert, kommt ihm von den beiden nach CIAMICIAN u. SILBER möglichen Formeln die Formel (I.) zu. Das *Nitrosocotoin*, $C_{14}H_{11}NO_6$, fast unl. in W. und Ä., zl. in h. A., ll. in Bzl., Essigäther und Eg.,

I.



II.

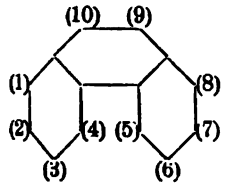


krystallisiert aus Eg. teils (überwiegend aus verd. Lsgg.) in schönen, orangegelben, leicht verwitternden und dabei an Gewicht verlierenden Nadeln, teils (überwiegend aus konz. Lsgg.) in luft- und gewichtbeständigen, dunkelroten Blättchen. Beide Formen (vgl. hierzu HENRICH: Monatshefte f. Chemie **18**. 142; Ber. Dtsch. chem.

Ges. **32**. 3423; Monatshefte f. Chemie **22**. 232; C. **97**. I. 1093; **1900**. I. 118; **1901**. I. 1309 und KIETAIBL: Monatshefte f. Chemie **19**. 536; C. **99**. I. 422) besitzen den gleichen F. 153—154° und lassen sich durch Umkrystallisieren aus Eg. leicht ineinander überführen; der Unterschied dürfte durch einen Krystalleisessiggehalt der gelben Nadeln zu erklären sein. (Monatshefte f. Chemie **22**. 996—1001. Nov. [11/7.*] 1901. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Josef Zink, *Zur Kenntnis der Naphtaldehydsäure.* Bei der Darst. der Naphtaldehydsäure nach den Angaben von GRAEBE u. GFELLER (LIEBIG's Ann. **276**. 13; C. **93**. II. 479) machte Vf. die Beobachtung, daſs stets gleichzeitig auch Naphtalsäure entsteht, und zwar um so mehr, je länger erhitzt wird; beide SS. können durch Auskochen mit A. getrennt werden, in dem das sich bildende Naphtalsäureanhydrid swl. ist. Der gleiche Übergang konnte auch durch Kochen der Naphtaldehydsäure in stark alkal. Lsg. hervorgerufen werden, doch lieſs sich eine gleichzeitige B. einer Oxysäure oder eines Laktons nicht nachweisen. Sättigen der methylalkoh. Lsg. mit SO_2 oder HCl oder Einw. von CH_3J auf die methylalkoh. Lsg. des Silbersalzes $C_{12}H_7O_3Ag$ führte zum gleichen *Methylester*, $C_{13}H_{10}O_3$, weiſse, rhombische Krystalle, F. 105°, sl. in h. W., ll. in A., Ä. und Bzl., reagiert mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lsg. nicht, liefert in alkal. Lsg. das Oximanhydrid der Naphtaldehydsäure vom F. 257°. Auf diesen Ester wirkt KCN in Ggw. von A. wie freies Alkali unter B. von Naphtalsäure; eine Kondensation, wie sie nach GOLDSCHMIEDT u. EGGER bei der Opiansäure und Phtalaldehydsäure unter dem Einfluſs des KCN erfolgt, tritt bei der Naphtaldehydsäure also nicht ein. (Monatshefte f. Chemie **22**. 986—90. Nov. [23/5.*] 1901. Prag. Chem. Lab. d. deutsch. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Pschorr, *Über einige Phenanthrenderivate.* Nachdem die Methyläther des 1-, 3- und 4-Phenanthrols vom Vf. bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 162. 1821. 1826; C. **1900**. I. 476; II. 271. 274) auf synthetischem Wege gewonnen waren, ist jetzt in ähnlicher Weise auch die Darst. des 2-Methoxyphenanthrens gelungen: 3-Methoxy-6-nitrobenzaldehyd lieferte mit phenylessigsaurem Na nach der PERKIN'schen Rk. α-Phenyl-3-methoxy-6-nitrozimmtsäure; diese wurde reduziert, die aus der Aminosäure leicht erhältliche Diazoverb. verkocht u. die so entstehende 2-Methoxyphenanthren-9-carbonsäure unter vermindertem Druck destilliert. — Die aus Phenanthren u. Chlorschwefelsäure in Chlf. (neben Isomeren) entstehende Sulfosäure gab in der Kalischmelze ein Phenanthrol, das in seinen Eigenschaften mit dem Oxyphenanthren von WERNER und KUNZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2524; C. **1901**. II. 887) übereinstimmte; da der Methyläther dieses Phenanthrols mit dem 2-Methoxyphenanthren identisch ist, so liegt in dem WERNER-KUNZ'schen Oxyphenanthren das 2-Oxyderivat vor.



Phenanthren.

Synthese von 2-Methoxyphenanthren (mit **C. Seydel**). Zur Darst. des *6-Nitro-3-oxybenzaldehyds*, $(NO_2)(OH)C_6H_2 \cdot CHO$, wurde das Verf. von TIEMANN u. LUDWIG (Ber. Dtsch. chem Ges. **15**. 2052) wie folgt abgeändert: 1 Teil *3-Oxybenzaldehyd* wurde in 10 Tle. auf ca. 35° erwärmter Salpetersäure der D. 1,1 eingetragen; der am Schluſs der Rk. plötzlich eintretenden starken Erwärmung muſste durch Einwerfen von Eis vorgebeugt werden. Beim Eingieſsen der Lsg. in W. fiel ein Gemisch von 2- u. 6-Nitroverb. in gelben Krystallen aus; demselben wurde durch h. Chlf. die Hauptmenge des 2-Nitroderivats entzogen; als der Rückstand in h. W. gel. wurde, bestanden die erst unterhalb 50° ausfallenden Krystalle aus reinem 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd vom F. 166°. — Die Überführung in *6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd*,

$(NO_2)(CH_3O)C_6H_2 \cdot CHO$, vom F. 83° gelang glatt durch Schütteln der wss. Lsg. des Na-Salzes des Oxyaldehyds mit CH_3J bei 100°. — Durch 24-stündiges Erhitzen von 64 Tln. 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd mit 56 Tln. bei 120° getrocknetem phenylessigsaurem Na u. 350 Tln. Essigsäureanhydrid entstand eine rötliche Krystallmasse, welche 30% der Theorie an *α-Phenyl-6-nitro-3-methoxyzimmtsäure*, $(NO_2)(CH_3O)C_6H_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOH$, ergab. Gelbliche Blättchen aus A.; F. 165—166° (korr.); l. in ca. 2—3 Tln. absol., bezw. 6 Tln. 50%ig. A.; wl. in Bzl., Toluol, Lg.; fast unl. in W., sonst ll. — Ag-, Pb- und Ca-Salz. In W. wl. Nadeln. — Die Reduktion der Nitrosäure mit Ferrosulfat + Ammoniak ergab 80% der Theorie an *α-Phenyl-6-amino-3-methoxyzimmtsäure*, $(NH_2)(CH_3O)C_6H_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOH$; grauviolette, silberglänzende Blättchen aus A, die bei 182—187° unter Rotfärbung sintern u. bei 227—228° (korr.) schm.; l. in ca. 35 Tln. A.; zll. in Aceton, Methylalkohol; wl. in Chlf., Bzl., Toluol; kl. in Ä., Lg., W.; bildet mit Basen u. SS. gut krystallisierende Salze. — Ag-Salz. Gelbliche Blättchen; zers. sich beim Kochen mit W. — Pb-Salz. Citronengelbe Blättchen. — Cu-Salz. Gelbe, verfilzte Nadeln. — Ferrisalz. Dunkelgrüner, krystallinischer Nd. — Sulfat. Wl. Nadeln. — Nitrat. Prismen; wl. — Chlorhydrat (Blättchen) und Acetat (Nadeln) sind leichter l. — Pt-Salz und Pikrat. Nadeln. — Eine Lsg. von 10 Tln. Aminosäure in verd. Natronlauge, die mit der berechneten Menge Nitrit versetzt war, wurde in 250 Teile k. 20%iger Schwefelsäure eingetropft, einige Stunden geschüttelt, der flockige, braune Nd. mit w., sehr verd. Schwefelsäure ausgewaschen, das Filtrat mit der ursprünglichen Lsg. vereinigt und mit konz. Schwefelsäure versetzt. Es fällt das *α-Phenyl-3-methoxy-zimmtsäure-6-diazoniumsulfat*, $HO_4S \cdot N(:N) \cdot C_6H_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOH$, aus, welches aus verd. Schwefelsäure in gelblichen Prismen krystallisiert, die bei 150—160° verpuffen. — Wegen der grofsen Beständigkeit der Diazoverb. gelang die Umwandlung in *2-Methoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $CH_3O \cdot C_{14}H_8 \cdot COOH$, nach der früheren Methode durch Schütteln der schwefelsauren Lsg. mit Kupferpulver nur schwer; dagegen erreichte die Ausbeute ca. 80% der Theorie, als die wss. Lsg. der Diazoverb. zum Sieden erhitzt und allmählich mit Soda bis zur alkalischen Rk. versetzt wurde. Glänzende Prismen, bezw. Nadeln aus A. oder Eg.; F. 228° (korr.); l. in ca. 20 Tln. A., Essigester, Nitrobenzol; schwerer l. in Chlf., Bzl.; kl. in Lg., W.; die Lsgg. fluoreszieren blau; das NH_4-, Ag-, Ferri- u. Cuprisalz (Nädelchen), sowie das Pb-Salz (Blättchen) sind wl. — Durch Destillieren unter 100 mm Druck gab die S. 70% der Theorie an *2-Methoxyphenanthren*, $CH_3O \cdot C_{14}H_9$; glänzende Blättchen aus A. oder Aceton; F. 99° (korr.); sll. in Aceton; ll. in Ä., A., Lg.; kl. in W.; die Lsgg. fluoreszieren schwach blau. — Pikrat, $C_{15}H_{12}O \cdot C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln aus Alkohol; F. 124° (korr.).

Darstellung der Phenanthrensulfonsäuren und ihre Überführung in Phenanthrole (mit A. Klein). Bei der Einw. der äquimolekularen Menge Chlorsulfonsäure auf in Chlf. gel. Phenanthren bildet sich ebensowenig wie nach der GRÄBE'schen Sulfurierungsmethode mit konz. Schwefelsäure ein einheitliches Prod. Durch fraktioniertes Umkrystallisieren der Bleisalze der entstandenen Sulfosäuren aus W. u. 3-stündiges Erhitzen dieser Salze mit der 10-fachen Menge 50%ig. Kalilauge in Eisenröhren auf 300° gelang es jedoch, die entsprechenden Phenanthrole rein zu erhalten. Das *3-phenanthrensulfosaure Blei*, $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 3H_2O$, ist im W. am leichtesten l.; schwerer l. erwies sich das *2-phenanthrensulfosaure Blei*, $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 2H_2O$; der in W. unl. Teil des Pb-Nd. (ca. 40% der Gesamtmenge) ergab bei der Verarbeitung kein Resultat. — *2-Phenanthrol*, $C_{14}H_9 \cdot OH$. Glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 168° (korr.). — Acetylverb., $C_{14}H_9 \cdot O \cdot COCH_3$. Nadeln aus verd. A.; F. 141° (korr.); ll. in A., Ä., Bzl., Aceton. — Der Methyläther schm. bei 99° (vgl. weiter oben) u. lieferte mit Brom einen *Monobrom-2-phenanthrolmethyläther*, $C_{15}H_{11}OBr$; Nadeln aus Eg.; F. 176°. — Von Chromsäure in Eg. wurde die Acetyl-

verb. zum *2-Acetoxyphenanthrenchinon*, $CH_3CO \cdot O \cdot C_{14}H_7O_2$, oxydiert; gelbe Stäbchen aus Eg.; F. 222° (korr.). — *3-Oxyphenanthren*, $C_{14}H_{10}O$. Stäbchen aus verd. A.; F. 118—119° (korr.). — Acetylverb., $C_{16}H_{12}O_2$. Glänzende Blättchen aus A. oder Eg.; F. 114—115°. — Das *3-Methoxyphenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot OCH_3$, schm., über das Pikrat (F. 124—125°) gereinigt, bei 59°. — Mit Brom in Chlf. ergab es einen *Dibrom-3-phenanthrolmethyläther*, $C_{15}H_{10}OBr_2$; schwach rot gefärbte Nadeln aus Eg.; F. 150° (korr.). — Durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure liefs sich aus dem Methyläther das *3-Methoxyphenanthrenchinon* vom F. 208° (korr.) gewinnen. — *3-Acetoxyphenanthrenchinon*, $C_{16}H_{10}O_4$; gelbe, längliche Blättchen aus A.; F. 206° (korr.). — Lieferte durch Verseifung das *3-Phenanthrolchinon*, $C_{14}H_8O_2$; gelbrote Nadeln aus Eg., die gegen 315° sintern und bei ca. 330° unter Zers. schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3998—4007. 7/12. [28/11.] 1901. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

A. W. Gilbody, W. H. Perkin jr. und **J. Yates**, *Brasilin und Hämatoxylin, Teil I.* (Kurze Reff. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **99**. I. 750. 936; **1900**. I. 298. 1292—93.) Die Darst. des *Trimethylbrasilins* geschieht am besten, wenn man Brasilin (143 g) in möglichst wenig Methylalkohol löst, eine Lsg. von Na (35 g) in Methylalkohol und Methyljodid (250 g) hinzufügt und die Mischung 50 Stunden auf 60—65° erhitzt unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt. Das Reaktionsprod. wird in 6 l W. gegossen, die Fällung filtriert und mit h. Ä. extrahiert, bis alles Trimethylbrasilin gel. ist. — Die Oxydation dieser Verb. mittels $KMnO_4$ bei 90° liefert neben Oxalsäure, Essig- u. Ameisensäure vier hauptsächliche Prodd. — 1. Brasilsäure $C_{12}H_{12}O_6$, F. 129°. — 2. Brasilinsäure, $C_{19}H_{18}O_9$, F. 208°. — 3. 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, F. 174°, und — 4. m-Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, F. 195°. Die Trennung dieser Verbb. geschieht auf folgendem Wege:

Nach vollendeter Oxydation zerstört man das überschüssige $KMnO_4$ mit Natriumsulfit, filtriert, dampft das mit HCl fast neutralisierte Filtrat stark ein, wobei sich meist etwas unverändertes Trimethylbrasilin ausscheidet, und säuert mit HCl an. Das sich ausscheidende rote Harz wird mit Chlf. extrahiert, wobei Brasil- und Brasilinsäure in Lsg. gehen. Die von dem Harz befreite, mit Chlf. ausgeschüttelte Lsg. sättigt man mit $(NH_4)_2SO_4$ und extrahiert mit Ä. Das aus der äther. Lsg. erhaltene Gemisch von m-Hemipinsäure und 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure trennt man nach vorheriger Reinigung durch Na_2CO_3, nachdem man durch Dest. der Mischung die Hemipinsäure in ihr Anhydrid übergeführt hat.

m-Hemipinsäure krystallisiert in wasserfreien Nadeln bei schneller Abscheidung aus konz. h. wss. Lsg., dagegen in glänzenden Prismen mit 2 Mol. H_2O, wenn sie sich bei gewöhnlicher Temperatur aus wss. Lsg. ausscheidet. Beim Erhitzen mit HCl im Einschlufsrohr wird sie unter B. von Brenzcatechin zers. nach der Gleichung:

$$(OCH_3)_2C_6H_2(COOH)_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + 2CO_2 + 2CH_3Cl.$$

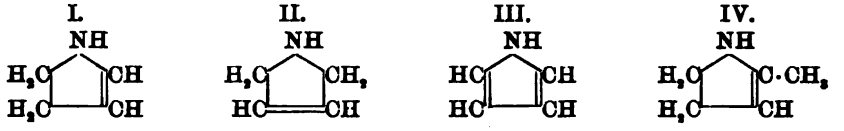
2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure, $OCH_3 \cdot C_6H_2(COOH)(O \cdot CH_2 \cdot COOH)$ (in der vorl. Mitteilung als Methylcarboxylresorcylessigsäure bezeichnet), bildet lange Nadeln aus W., F. 174°, wl. in Ä., Bzl., Lg., k. W., ll. in h. W., Aceton und Methylalkohol. Ag-Salz, $C_{10}H_8O_6Ag_2$, weifse, gelatinöse Fällung. In der Lsg. des NH_4-Salzes bringen Ca- und Ba-Salze weifse, amorphe Fällungen hervor, die sich beim Erwärmen lösen, beim Kochen der Lsg. aber sich wieder abscheiden in krystallinischer, swl. Form. Cu-Salze geben in der Kälte nur langsam, in siedender Lsg. sofort eine Fällung von hellblauen Nadeln. Das Zn-Salz der S. fällt aus starker Lsg. amorph, aus verd. Lsg. scheidet es sich allmählich in hefezellenähnlichen Individuen ab. Das Mg-Salz bildet vierseitige, wl. Platten. Es fällt in der Kälte nicht aus, wohl aber beim Kochen der Lsg.

Aus der oben erwähnten Chloroformlsg. können Brasil- und Brasilinsäure nach dem Abdampfen durch Auskochen des Rückstandes mit W. erhalten und zugleich getrennt werden, da Brasilinsäure in W. unl., Brasilsäure dagegen ll. ist. *Brasilinsäure*, $C_{12}H_{12}O_5$, bildet farblose Krystalle aus wenig Eg., *Brasilsäure*, $C_{12}H_{12}O_6$, Nadeln aus W. vom F. 129°, ll. in h., wl. in k. W. Na-Salz, Platten aus W. (J. Chem. Soc. London **79**. 1396—1411. Dezember. 1901. Manchester. The Owens College.)

FAHRENHORST.

G. Ciamician, *Über die Verwandlung des Pyrrols in Pyrrolin.* Zu der Abhandlung von KNORR u. RABE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3491; C. **1901**. II. 1311) über die Umwandlung der Pyrrole in Pyrroline bemerkt der Vf. folgendes: Bei der *Reduktion des Pyrrols zu Pyrrolin* mittels Zinkstaub u. Essigsäure nach dem Verf. von CIAMICIAN und DENNSTÄDT erreicht, zufolge neuerer Verss. PICCININI's, die Ausbeute an hydrierter Base 25% der Theorie, wenn man 90%ige Essigsäure anwendet und unter Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlsg. längere Zeit erhitzt; das Ergebnis ist jedoch von der Beschaffenheit des Zinkstaubes sehr abhängig. — Die Vermutung von KNORR und RABE, daſs CIAMICIAN und DENNSTÄDT ihrerzeit das Pyrrolin nur in sehr kleiner Menge und nicht völlig rein zur Verfügung hatten, ist nicht zutreffend. Allerdings war 1882 deren Vorrat an Base nicht sehr groſs, denn sie muſsten damals das Rohmaterial sich in mühseligster Weise durch die im Laboratorium zu Rom ausgeführte Destillation einiger Fässer rohen Tieröles selbst herstellen, aber es gelang ihnen, Kp. und Eigenschaften der Base völlig genau zu ermitteln. — Für die *Konstitution des Pyrrolins* kommen jetzt nur noch die Formeln I. und II. in Betracht; berücksichtigt man die von THIELE aufgefundenen Regelmäſsigkeiten, die bei der Reduktion von Körpern mit konjugierten Doppelbindungen zu Tage treten, so ist es wahrscheinlich, daſs bei der Anlagerung von H_2 an Pyrrol (III.) ein Pyrrolin der Formel II. entstehen wird. Hierzu kommt, daſs HIELSCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 277; C. **98**. I. 713) aus γ-Brompropylmethylketon, $Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, und Ammoniak ein α-Methylpyrrolin gewonnen hat, dem sicher Formel IV. zu geben ist, u. das in seinen Eigenschaften sich von den Pyrro-

I. II. III. IV.

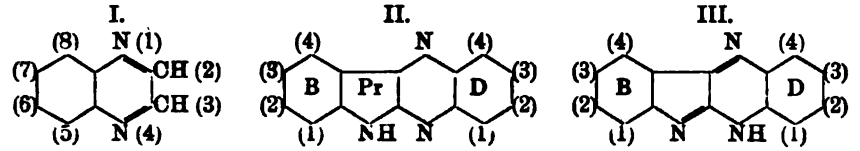


linen aus Pyrrolen deutlich unterscheidet. Andererseits weisen die bei der Methylierung der Pyrrole (und Indole) entstehenden Prodd. groſse Ähnlichkeiten mit der Base von HIELSCHER auf; sie dürften demnach wie jene zu den Derivaten des Δ^2-Pyrrols (I.) gehören. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3952—55. 7/12. [25/11.] 1901. Bologna.)

STELZNER.

J. Buraczewski u. L. Marchlewski, *Zur Kenntnis der Isatine.* (9. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2294; C. **1901**. II. 474.) Durch Kondensation von o-Nitrobenzoylameisensäure, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$, mit salzsaurem o-Phenylendiamin in wss. Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat entsteht das *2-o-Nitrophenyl-3-oxychinoxalin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_8H_4N_2 \cdot OH$, gelblichweiſse, biegsame Nadeln aus A.; F. 295°; unl. in W., wl. in organischen Solvenzien, ll. in Alkalien; liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat + Alkali das 2-o-Aminophenyl-3-oxy-chinoxalin, welches auch durch Kondensation von Acetylisatin oder Acetylisatinsäure mit o-Phenylendiamin und Verseifung des Prod. erhältlich ist. — Aus o-Nitrobenzoylameisensäure und o-Toluylendiamin, $(CH_3)^4C_6H_3(NH_2)_2^{1,2}$, wurde analog das *2-o-Nitrophenyl-3-oxy-6-(od. -7)-methylchinoxalin*, $C_{15}H_{11}O_3N_3$, gewonnen; gelblichweiſse Nadeln; F. 293 bis 294°. — *2-o-Nitrophenyl-3-oxy-6-(od. -7)-äthoxychinoxalin*, $C_{16}H_{13}O_4N_3$, aus

o-Nitrobenzoylameisensäure und 4-Äthoxy-1,2-phenylendiamin; gelbliche M.; F. 215 bis 216°; zll. — *2-Phenyl-3-oxychinoxalin*, $C_{14}H_{10}ON_2$, aus Benzoylameisensäure und



Chinoxalin Indophenazin *ps*-Indophenazin

o-Phenylendiamin; gelbliche Nadeln aus A.; F. 247°; zll. in Ä., A., ll. in h. Essigsäure, Natronlauge. — *2-Phenyl-3-oxy-6-(od. -7)-äthoxychinoxalin*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, aus Benzoylameisensäure u. 4-Äthoxy-1,2-phenylendiamin; gelbliche Nadeln aus A.; F. 205°; ll. in sd. A., Ä., Bzl. — Durch Erwärmen von Acetylisatin mit o-Toluylendiaminchlorhydrat in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat entsteht ein Gemisch von Acetylmethylindophenazin und 2-o-Acetaminophenyl-3-oxy-6-(od. -7)-methylchinoxalin, von welchen nur das letztere in w. verd. Natronlauge l. ist. Beim Kochen der Lsg. tritt Verseifung zum *2-o-Aminophenyl-3-oxy-6-(od. -7)-methylchinoxalin*, $C_{15}H_{13}ON_3$, ein; dunkelgelbe Nadeln aus A.; F. 208—209°; die Lsg. in konz. Salzsäure giebt mit Ä. eine rote Fällung. — Durch Kondensation von N-Alkyl-*ps*-isatinen mit o-Diaminen erhält man *N*-Alkylderivate des Indophenazins (II.), welche identisch sind mit den direkten Alkylierungsprodd. des Indophenazins. — So wurde das *Pr-Methylindophenazin*, $C_{15}H_{11}N_3$, erhalten: 1. durch längeres Erwärmen äquimolekularer Mengen von Methyl-*ps*-isatin und o-Phenylendiaminchlorhydrat in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat und 2. aus den berechneten Mengen Indophenazin, Jodmethyl und NaOH in A. — Gelbliche Krystalle aus verd. A.; F. 148°; ll. in Bzl., Ä., Chlf., Eg.; zll. in A. — Chlorhydrat. Orangefarbene, wl. Nadeln; wird von W. zerlegt; in A. mit gelber Farbe l. — *Pr-Benzylindophenazin*, $C_{21}H_{15}N_3$. Glänzende, gelbe bis orangegelbe Nadeln aus A.; F. 171,5°; sll. in Ä., Bzl., Eg., Chlf., h. A.; Lsg. in konz. Schwefelsäure braunrot. — Aus Isatin u. 4-Äthoxy-1,2-phenylendiamin entsteht (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1869; C. **99**. II. 308) ein Gemisch von D_2- und D_3-*Äthoxyindophenazin*. Die Trennung gelingt durch Kochen des unterhalb 200° schm. Rohprod. mit Essigsäureanhydrid und Behandeln der Acetylverbb. mit A. Die schwerer l. Acetylverb. (F. 208°) liefert bei der Verseifung das *α-D-Äthoxyindophenazin*, $C_{16}H_{13}ON_3$; gelbe Nadeln aus Eg.; F. 265°. — Aus der leichter l. Acetylverb. (F. 165°) erhält man das isomere *β-D-Äthoxyindophenazin*; gelbe Krystalle aus A.; F. 230°. — Isatin und 3,4-Diaminobenzoësäure vereinigen sich in essigsaurer Lsg. zur *Indophenazin-D_2-(od. -D_3)-carbonsäure*, $C_{15}H_9O_2N_3$; krystallinisches, wl. Pulver; F. oberhalb 300°. — Zu *N*-Alkylderivaten des *ps-Indophenazins* (III.) gelangt man durch Kondensation von Isatin mit o-Aminoalkylanilinen in essigsaurer Lsg. — *N-Methyl-ps-indophenazin*, $C_{15}H_{11}N_3$, aus Isatin u. o-Aminomethylanilin; rote Nadeln; F. 175 bis 176°; ll. in A. Ä., Bzl., Chlf.; die roten Lsgg. werden auf Zusatz von SS. gelb. — Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{12}N_3Cl$, wird aus der alkoh.-äth. Lsg. der Base durch HCl als gelbes, krystallinisches Pulver gefällt, das schon bei ziemlich niederer Temperatur in seine Komponenten zerfällt; die gelbbraune wss. Lsg. wird auf Zusatz von SS. gelb. — *N-Phenyl-ps-indophenazin*, $C_{20}H_{13}N_3$, aus Isatin und o-Aminodiphenylamin; glänzende Nadeln; F. 265—266° — Bei der Entalkylierung mittels konz. SS. ergaben diese Basen an Stelle der erwarteten *ps*-Indophenazins (III.) das isomere *Indophenazin* (II.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4008—15. 7/12. [15/11.] 1901. Krakau.)

STELZNER.

A. Posniakow, *Über binäre Vereinigungsprodukte der Oxime von Tetrahydropyronderivaten*. Die Vereinigungsfähigkeit von o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyronoxim mit Solvenzien (vgl. PETRENKO-KRITSCHENKO, C. **99**. II. 209. 476; **1900**. I.

keton entsteht merkwürdigerweise das Alkin $C_5H_4 \cdot N \cdot CH(OH)CH_3$, infolge von CO_2-Abspaltung aus der nach Verseifung des gebundenen Cyanhydrins erhaltenen Carbonsäure:

$$C_5H_4N \cdot C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + C_5H_4N \cdot CH(OH) \cdot CH_3.$$

Dasselbe zeigt stark reduzierende Eigenschaften.

α-Pyridoylessigester, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, zersetzliches Öl. Na-Salz, $C_{10}H_{10} \cdot NO_3Na$, entsteht beim Zusatz von Na-Äthylat zu einem Gemisch von α-Pyridincarbonsäureester und Essigester. In W. und A. zll. Dünne Nadeln aus A. vom F. 234° unter Verkohlung. — K-Salz, $C_{10}H_{10}NO_3K$, auf Zusatz von konz. K_2CO_3-Lsg. zur Lsg. des Na-Salzes. Farblose, lange Nadeln aus A. oder Aceton. Cu-Salz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 3H_2O$, auf Zusatz von Cu-Acetat zur Lsg. des Na-Salzes. Grüner, in W. gänzlich unl. Nd. Dunkelgrüne, wasserfreie Nadeln aus A. — Die Salze des Esters mit Mineralsäuren sind sehr zersetzlich. Dagegen ist beständig das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{10}H_{11}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, rote Tafeln vom F. 175°. Aus der Mutterlauge dieses Salzes erhält man das Salz des β-Pyridylmethylketons, F. 220°. — *α-Pyridoylessigesterphenylhydrazon*, $C_{16}H_{17}N_3O_2$, aus der ätherischen Lsg. des freien Esters auf Zusatz von Phenylhydrazin, lange, gelbliche Nadeln aus Methylalkohol. F. 122°. — Pikrat desselben, $C_{16}H_{17}N_3O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, goldgelbe Nadeln aus verd. A. vom F. 197°. — *Phenylpyridylpyrazolon*, $C_5H_4 \cdot N \cdot \overline{\underline{C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5 \cdot N}}$, aus der verd. essigsauren Lsg. des freien Esters durch Phenylhydrazin. Kleine Warzen aus Bzl. vom F. 179°.

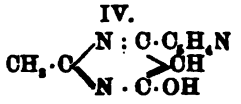
α-Dipyridoylbernsteinsäure, $\begin{matrix} C_5H_4 \cdot N \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5 \\ C_5H_4 \cdot N \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, entsteht aus dem K-Salz des Pyridoylessigester durch Jodzusatz. Farblose, rhombische Prismen aus A. vom F. 137°. Ll. in A. und Bzl. Platinchloriddoppelsalz, $C_{20}H_{20}N_2O_6 \cdot H_2PtCl_6$, dicke, gelbrote Tafeln aus A. vom F. 217°. — *α-Pyridoylaminoacrylsäureester*, $C_5H_4N \cdot C(NH_2) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht auf Zusatz von konz. NH_3 zum freien Pyridoylessigester nach mehreren Tagen. Gelbliche, lange Nadeln aus NH_3-haltigem A. vom F. 63°. Ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W., durch SS. wird er gespalten.

Die alkylierten Pyridoylessigester wurden wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht analysiert, sondern durch Kochen mit HCl in die leicht rein zu erhaltenden Ketone übergeführt. *α-Pyridylmethylketon*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH_3$, durch Erhitzen des Esters mit der vierfachen Menge verd. HCl. Öl. Kp. 188—189° (ENGLER 192°). — Chlorhydrat, $C_7H_7NO \cdot HCl$, zerfließlich, F. 183—185° unter Zers. Platindoppelsalz, $(C_7H_7NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gelbrote Prismen vom F. 220°. Nitrat, $C_7H_7NO \cdot HNO_3$, weißer Nd. F. 125°. Oxim, $C_7H_8N_2O$, farblose Prismen aus Ä. F. 121° (ENGLER 120°). — *α-Pyridylmethylcarbinol*, $C_5H_4N \cdot CHOH \cdot CH_3$. Durch Verseifen des durch HCN-Anlagerung an das Keton erhaltenen Cyanhydrins mit konz. HCl in der Kälte. Farblose Prismen aus A. von unbestimmtem F., oxydieren sich sehr leicht, reduzieren FEHLING'sche Lsg. in der Kälte. Ausbeute gering. — Chlorhydrat, $C_7H_9NO \cdot HCl$, Krystalle vom F. 205°. — Platindoppelsalz, $(C_7H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, gelbe Prismen, F. 218°. — *α-Pyridoylmethylessigester*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht sowohl aus Natriumpyridoylessigester u. Jodmethyl (I.), als auch aus α-Pyridincarbonsäureester, Propionsäureester u. Na-Äthylat (II.). Gefärbtes, auch im Vakuum nicht unzers. destillierendes Öl nach Methode I., wenig gefärbter Kuchen (Methode II.). Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{13}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. F. 175°. — *α-Pyridyläthylketon*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot C_2H_5$. Durch Erhitzen des vorigen mit HCl. Kp. 205°. Chlorhydrat, $C_8H_9NO \cdot HCl$, zerfließliche, kleine Prismen. F. 148—150°. Platindoppelsalz, $(C_8H_9 \cdot NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Prismen, F. 188°. — Phenylhydrazon. Nadeln aus A. F. 140 bis

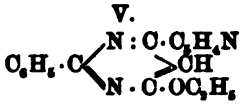
143°. — *α-Pyridoyläthylessigester*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, aus Na-Pyridoylessigester und Bromäthyl. Wurde nicht in reinem Zustande erhalten. Durch Erwärmen mit HCl entsteht *α-Pyridylpropylketon*, $C_9H_{11}NO$, bei 217—218° siedendes Öl. Pikrat, $C_9H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3 \cdot O$, citronengelbe Prismen. F. 75°. — Durch Erwärmen von Na-Pyridoylessigester mit Benzylchlorid und Kochen des entstehenden Öles wird *α-Pyridylphenäthylketon*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot C_6H_5$, als nicht unzers. destillierbares Öl erhalten. Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rhombische Blättchen aus W. F. 188°. Pikrat. F. 129°.

Pyridoylessigester verbindet sich leicht mit Amidinen zur Oxypyrimidinen. *Methyl-α-pyridyloxypyrimidin*, $C_{10}H_9N_3O$ (IV.), beim Stehen einer Mischung von HCl-saurem Acetamidin und Na-Pyridoylessigester, Nadeln aus A. F. 270°. — Ag-Salz, weißer Nd. — *Phenyl-α-pyridyloxypyrimidin*, $C_{15}H_{11}N_3O$, aus Benzamidin u. Na-Pyridoylessigester. Feine Nadeln, F. 268°. Swl. in A. und Chlf., unl. in W. u. Ä., ll. in Alkalien und Mineralsäuren. Platinsalz, $(C_{15}H_{11}N_3 \cdot O \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe Nadeln, F. 268°. Acetylverb., $C_{17}H_{13}N_3O$, Nadeln, F. 150°. Beim Erhitzen auf 180 bis 200° erstarrt sie wieder infolge glatter Zers. in Essigsäureanhydrid und *Phenyl-α-pyridylpyrimidinoxyd*, $(C_{15}H_{10}N_3)_2O$, Nadeln aus A. F. 208°. Unl. in Alkalien. Die Rk. ist für Oxypyrimidine allgemein gültig. — *Phenyl-α-pyridyläthoxypyrimidin*, $C_{17}H_{15}N_3O$ (V.), aus dem Oxypyrimidin und Bromäthyl. Prismen aus A. F. 120°.

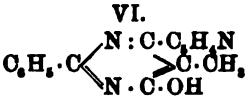
IV.



V.



VI.



Ll. in Ä., Aceton und SS., schwerer in A., unl. in W. u. Alkalien. Beim Erhitzen auf 150° zersetzt es sich in das ursprüngliche Oxypyrimidin und Bromäthyl. — Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{15}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$. F. 205°.

Phenyl-α-pyridylmethyloxypyrimidin (VI.), $C_{16}H_{13}N_3O$, bildet sich aus Na-Pyridoylmethylessigester und Acetamidin. Prismen aus A., F. 230°. — Platinchloridsalz, $(C_{16}H_{13}N_3O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, amorpher Nd., F. 238°. — Acetylverb., $C_{16}H_{13}N_3O \cdot C_2H_2O$. Prismen aus A., F. 104°.

β-Pyridoylessigester, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht wie der *α*-Ester aus *β*-Pyridincarbonsäureester und Essigester. Er ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden, ebensowenig sein Na-Salz; dagegen ist das K-Salz, $C_{10}H_{10}NO_3K$, leicht rein zu erhalten. Glänzende Nadeln aus Aceton. — Cu-Salz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu$, schleimiger Nd., zersetzt sich beim Erhitzen mit W. oder Cl. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4$, goldgelbe Krystalle. — *γ-Pyridoylessigester*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Der zu seiner Darst. verwendete *γ-Pyridincarbonsäureester*, $C_5H_4N \cdot CO_2C_2H_5$, der noch nicht bekannt ist, ist eine angenehm riechende Fl., Kp. 219—220°, Kp_{15}. 110°, D^{15}. 1,0091. — *γ*-Pyridoylessigester läßt sich aus dem K-Salz durch verd. Essigsäure in freiem Zustande erhalten. Prismen, F. 54°. Ll. in A., Ä., swl. in W. Mit $FeCl_3$ Dunkelrotfärbung. Na-Salz, K-Salz, $C_{10}H_{10}NO_3$(Na oder K), Cu-Salz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2 \cdot Cu$, blaugrüner Nd., F. 183—184°. — Platinchloriddoppelsalz, $(C_{10}H_{11}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. orangerote Blättchen, F. 156°. Phenylhydrazon, $C_{16}H_{17}N_3O_2$, feine Nädelchen. Geht beim Erhitzen bei etwas Essigsäure über in *γ-Pyridylphenylpyrazolon*, $C_{14}H_{11}N_3O$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 215°. — *γ-Pyridoylbernsteinsäureester*, $C_{20}H_{20}N_2O_6$ (vgl. oben), kleine Nädelchen aus A., F. 197°. — *γ-Pyridylmethylketon*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH_3$, durch Kochen des Na-*γ*-Pyridoylessigesters mit verd. HCl. Öl, Kp. 212—214°. Zl. in A., Ä. und SS. — Platinchloriddoppelsalz, $(C_7H_7NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, goldgelbe Blättchen, F. 205°. Quecksilberchloridsalz, $C_7H_7NO \cdot HgCl_2$. Lange Nadeln aus A., F. 183—184°. Pikrat, $C_7H_7NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, Blättchen aus A., F. 129 bis 130°. — Phenylhydrazon, $C_7H_7N \cdot N_2HC_6H_5$, Nadeln aus h. A., F. 150°. — Oxim,

$C_7H_7N:NOH$, Nadeln aus Bzl., F. 142°. — *γ-Pyridyläthylketon* ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden. Sein Chlormethylat, $C_5H_4\cdot N:(CH_3\cdot Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, bildet sich bei der Einw. von Jodmethyl auf den Na-Ester und Kochen des Einwirkungsprod. mit HCl. Zerfließliche Nadeln aus A. — Platindoppelsalz, $(C_9H_{11}NOCl)_2\cdot PtCl_4$, orangerote Nadeln, F. 205°. — Golddoppelsalz, $C_9H_{11}NOCl\cdot AuCl_3$, gelbe Täfelchen, F. 163—164°. — *γ-Pyridylpropylketon*, $C_5H_4N\cdot CO\cdot C_3H_7$, durch Zers. des Einwirkungsprod. von Bromäthyl oder Na-γ-Pyridoylessigester mit HCl. Kp. 229—231°. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 96°. — *γ-Pyridylbutylketon*, $C_5H_4N\cdot CO\cdot C_4H_9$, in gleicher Weise mit Propylbromid. Kp. 239—240°. Pikrat, Nadeln, F. 101°. — *α-Methyl-α'-pyridincarbonsäureester*, $C_5H_3N\cdot CH_3\cdot CO_2C_2H_5$, farblose Fl., Kp_{35} 133°, Kp. 245°. — *α-Methyl-α'-pyridoylessigester*, $C_5H_3N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, entsteht in bekannter Weise. Der freie Ester ist nicht destillierbar. Na-Salz, $C_{11}H_{12}NO_3Na$, hellgelbe Krystallwarzen aus A. K-Salz, Nadeln aus alkoholhaltigem Aceton. — *α-Methyl-α'-pyridylmethylketon*, $CH_3\cdot C_5H_3N\cdot CO\cdot CH_3$. Durch Zers. des Esters mit verd. HCl, farbloses Öl, Kp. 198—200°. Platindoppelsalz, $(C_8H_9NO\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$, gelber Nd., F. 162°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4234—53. 28/12. [7/12.] 1901. Berlin.)

HÖNIGSBERGER.

R. Wedekind und **R. Oechslen**, *Über tertiäre und quaternäre Tetrahydroisochinolinbasen; ein Beitrag zur Stereochemie des Stickstoffs.* Bekanntlich ist es WEDEKIND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 517. 3561; C. **99**. I. 841; **1900**. I. 287) gelungen, einige Salze des Benzylallylmethylphenylammoniumhydroxyds in stereoisomeren Formen zu erhalten, und so die Asymmetrie des fünfwertigen Stickstoffatoms festzustellen. — Um zu ermitteln, ob diese merkwürdige Isomerie sich auch bei solchen asymmetrischen Ammoniumverbb. zeigt, bei welchen das N-Atom Glied einer Ringperipherie ist, wurde das Benzyläthyltetrahydroisochinoliniumjodid einerseits aus Äthyltetrahydroisochinolin + Benzyljodid und andererseits aus Benzyltetrahydroisochinolin + Äthyljodid bereitet. Obwohl die Geschwindigkeit der beiden Rkk. eine sehr verschiedene ist, erwiesen sich die beiden (inaktiven) Prodd. chemisch und krystallographisch als identisch. Für das Zustandekommen der Stereoisomerie am asymmetrischen Stickstoffatom scheinen demnach besondere, bislang noch nicht genau bekannte Bedingungen erfüllt sein zu müssen. — *Isochinolinjodmethylat* (I.) wird von Sn + rauchender Salzsäure in *Isokairolin (N-Methyltetrahydroisochinolin;* II.) übergeführt; stark ammoniakalisch riechendes Öl; Kp. 212°. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{13}N)_2\cdot$

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH\\ CH{=}\overset{|}{N}(CH_3)J\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}\overset{|}{N}\cdot CH_3\end{matrix}$

H_2PtCl_6. Zers. sich bei 209° (vergl. FERRATINI, Gaz. chim. ital. **22**. II. 425). — Pikrat. Gelbe Krystalle; zers. sich bei 148—150°. — Jodmethylat, F. 189°. — *Isokairoliniumjodidessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}N(CH_2\cdot COOC_2H_5)\cdot J$, entsteht aus der Base und Jodessigester unter starker Wärmeentw.; gelbliche Krystalle aus A., F. 156 bis 157°. — *N-Äthyltetrahydroisochinolin*, $C_{11}H_{15}N$, aus Isochinolinjodäthylat durch Sn + HCl; hellgelbes, stark basisch riechendes Öl; Kp. 225—227°. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Rotgelbe Blättchen aus W.; F. 169°. — Pikrat, $C_{11}H_{15}N\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen aus A.; F. 121°. — Oxalat, $2C_{11}H_{15}N\cdot C_2H_2O_4$. Nädelchen aus W.; F. 110°. — Jodhydrat, $C_{11}H_{15}N\cdot HJ$. Hellgelbe Nädelchen aus W.; F. 170°. — *N-Äthylisochinoliniumjodidessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{22}O_2NJ$. Kryställchen aus A.-Ä.; zers. sich bei 109—110°. — *Isochinolinjodbenzylat*, $C_{16}H_{14}NJ$, bildet sich aus den Komponenten unter Zusatz von etwas Ä. innerhalb 4 Tagen; monokline Krystalle aus W.; F. 175—176°. — Bei der Reduktion mit Sn + HCl entstand das *N-Benzyltetrahydroisochinolin*, $C_{16}H_{17}N$, zu nur 27% der Theorie; hellgelbes, dickes, stark basisch riechendes Öl; Kp_{12}. 194—197°. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$. Kleine, braune, anscheinend rhombische Pyramiden aus konz. Salzsäure; zers. sich bei 219°;

fast unl. in W., A. — *N-Benzyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäureäthylester*, $C_{16}H_{17}N(CH_2 \cdot COOC_2H_5) \cdot J$. Mkr. Täfelchen aus A. + Ä.; rautenförmige Krystalle aus Aceton; sers. sich bei 148—149°. — *Benzyläthyltetrahydroisochinoliniumjodid*, $C_9H_{10}N(CH_2 \cdot C_6H_5)(C_2H_5) \cdot J$, entsteht aus *N*-Äthyltetrahydroisochinolin und Benzyljodid unter lebhafter Wärmeentw. in kurzer Zeit, aus *N*-Benzyltetrahydroisochinolin u. Äthyljodid dagegen erst innerhalb 8 Tagen. Grofse, monokline Tafeln aus Aceton oder W.; F. 133° unter Zers. — Nach der Unters. von FOCK sind die auf beiden Wegen gewonnenen Jodide auch krystallographisch identisch; da sowohl Krystalle aus W. wie aus Acetonlsg. gemessen wurden, ist auch die Möglichkeit, dafs sich eine primär vorhandene labile Form in die stabile Modifikation umgelagert hat, ausgeschlossen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3986—93. 7/12. [26/11.] 1901. Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

Hooper Albert Dickinson Jowett, *Eine neue Synthese der α-Äthyltricarballylsäure.* (J. Chem. Soc. London **79**. 1346—51. Dezember. 1901. The Wellcome Chemical Research Laboratories. — C. **1902**. I. 51.) FAHRENHORST.

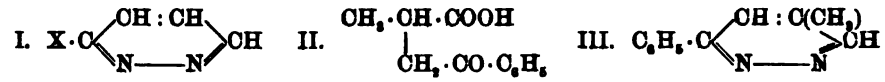
Hooper Albert Dickinson Jowett, *Die Konstitution des Pilocarpins. Teil III.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 50.) *Pilopinsäure* liefert beim Schmelzen mit KOH bei niedriger Temperatur eine isomere ungesättigte S., welche wahrscheinlich nahe verwandt der Äthylitakonsäure ist. Ag-Salz, körnige Fällung. — Die aus Pilopinsäure erhaltene *Hydroxysäure* liefert ein Ag-Salz, $C_7H_{10}O_5Ag_2$, als gelatinöse Fällung — Pilopinsäure wird beim Erhitzen mit HJ nicht verändert; der Äthylester liefert bei Einw. von PBr_5 einen Ester vom Kp_{10}. 180 bis 190°, welcher mit Diäthylanilin eine Mischung des Pilopinsäureäthylesters mit einem neuen Ester giebt. Letzterer liefert bei der Hydrolyse eine ölige *Säure*, aus welcher ein amorphes Ag-Salz erhalten wurde. (J. Chem. Soc. London **79**. 1331—46. Dezember. 1901. The Wellcome Chemical Research Laboratories.) FAHRENHORST.

W. Widmar, *Über Oxycinchotin.* Um Klarheit über die sich bei der Einw. von H_2SO_4 auf Cinchonin abspielende Reaktion zu erhalten (vgl. SKRAUP, Monatshefte f. Chemie **22**. 171; C. **1901**. I. 1055 und JUNGFLEISCH u. LÉGER, C. r. d. l'Acad. des sciences **105**. 1258; **119**. 1263; C. **88**. 181; **95**. I. 436), hat Vf. die rohe sog. *Cinchoninsulfonsäure* verseift und zu diesem Zweck 274 g derselben in 1644 g H_2SO_4 (D. 1,52) gel., die Lsg. 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, darauf unter Kühlung mit dem gleichen Volum A. und mit NH_3 bis zum Auftreten eines starken NH_3-Geruches versetzt und sodann mit Ä. ausgeschüttelt. Aus dem nach dem Abdestillieren des Ä. verbleibenden Rückstand konnte Vf. zwei krystallinische Basen isolieren, von denen die eine, die in geringerer Menge gebildete, sich als β-i-Cinchonin erwies. Die zweite *Base* krystallisierte, nachdem sie einem Reinigungsprozefs unterworfen worden war, aus 50%ig. A. in weifsen Prismen von der Zus. $C_{19}H_{24}O_2N_2$, F. 268°, swl. in sd. A., l. in 232—238 Tln. 50%ig. A., $[\alpha]_D$ bei 15° = +200,79° (in A.-Chlf.-Mischung 1 : 2; c = 1). — Sulfat, $(C_{19}H_{24}O_2N_2)_2H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, weifse, derbe Prismen, F. 233—234°, l. in 70 Tln. k. W. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, weifse Nadeln, F. 227—229°, sll. in W. — Chloroplatinat, $(C_{19}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, mkr. rotgelbe, rhombische Tafeln.

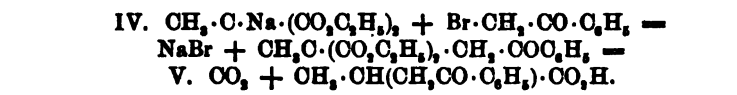
Es entsteht demnach bei der Verseifung der rohen sog. Cinchoninsulfonsäure eine Verb., welche in der Zus. einem Oxycinchonin sehr nahe kommt, und die aller Wahrscheinlichkeit nach ein *Oxyhydrocinchonin* oder *Oxycinchotin* ist. Hierdurch werden die Annahme SKRAUP's, dafs die Cinchoninsulfonsäure keine eigentliche Sulfosäure sei, sondern durch additionelle Aufnahme von Schwefelsäure entstanden sei und im wesentlichen durch die Angaben von JUNGFLEISCH und LÉGER (l. c.) bestätigt. Dagegen ist das vom Vf. untersuchte Oxycinchotin mit den Oxycinchoninen von

JUNGFLEISCH u. LÉGER sehr wahrscheinlich nicht identisch. (Monatshefte f. Chemie **22**. 976—82. Nov. [4/7.*] 1901. Graz. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Alfred Oppenheim, *Zur Kenntnis der Pyridazine.* Die von GABRIEL u. COLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 395; C. **99**. I. 741) ausgearbeitete Synthese von Monoaryl-(bezw. Alkyl-)pyridazinen (I.) aus γ-Ketonsäuren, $X \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, und Hydrazin hat Vf. dadurch zur Darst. von disubstituierten Pyridazinen (III.) anzuwenden gesucht, daſs er von alkylierten γ-Ketonsäuren ausging. Eine S. dieser Art (II.) war aus Brenzweinsäureanhydrid, Bzl. und $AlCl_3$ zu erhalten. Ihre Kon-



stitution wurde durch Synthese auf anderem Wege festgestellt. Durch Einw. von *ω-Bromacetophenon* auf den *Na-Isobernsteinsäureäthylester* (IV.), Verseifen u. Erhitzen des gebildeten Benzoyldimalonsäureesters wurde β-Benzoylisobuttersäure erhalten, die mit der aus Brenzweinsäure erhaltenen S. sich identisch erwies. Die aus derselben erhaltenen Pyridazine muſsten demnach nach Formel III. konstituiert sein. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 511; C. **1900**. II. 172).



Experimenteller Teil. Darst. der *β-Benzoylisobuttersäure*, $C_{11}H_{12}O_3$. 1. Aus *Brenzweinsäure*. Man versetzt 37 g Brenzweinsäureanhydrid in 185 g Bzl. mit 75 g $AlCl_3$ unter Kühlung und Umschütteln, erhitzt schlieſslich 1 Stde. auf dem Wasserbade bis 100° u. setzt 400 ccm stark verd. HCl zu. Die S. wird sodann nach dem Abblasen des Bzls. in krystallinischem Zustande erhalten (60% Ausbeute). Weiſse, glänzende Nadeln aus A., F. 140,5°, unzers. sublimierbar, all. in Methylalkohol und Chlf., ll. in A., Eg.-Ester u. Aceton, mäſsig l. in Ä., Bzl., Toluol, Eg. u. Amylalkohol, swl. in W., unl. in Lg. u. CS_2. Ag-Salz, $C_{11}H_{11}O_3Ag$.

2. Aus *Äthylisosuccinat* (15 g) u. *ω-Bromacetophenon* (17,2 g) bei Ggw. von 2 g Na in A.; das mit W. ausgefällte u. mit Ä. ausgeschüttelte Reaktionsprodukt (Benzoyldimethylmalonsäureäthylester) wurde mit wss. Kalilauge verseift und die erhaltene *Benzoyldimethylmalonsäure* (F. 145°) durch Erhitzen auf 165° in die gewünschte *β-Benzoyl*isobuttersäure übergeführt. Die S. verhält sich der nach Verf. 1. dargestellten S. ähnlich, F. 137,5°. Ein Gemisch der beiden SS. schmolz bei 138°.

5-Methyl-3-phenylpyridazinon (V.), $C_{11}H_{10} \cdot N_2O$, aus β-Benzoylisobuttersäure und Hydrazinsulfat in alkal. Lsg. Rhomboederähnliche Krystalle, F. 157,5°. Unl. in HCl, Alkali u. Lg., sll. in Eg., Chlf., ll. in A., Amylalkohol, Ä., Bzl., Xylol, swl. in W. — Durch Einw. von Br geht es unter HBr-Abspaltung über in *5-Methyl-3-phenylpyridazon* (VI.), $C_{11}H_{10} \cdot O_2N$. Farblose Nadeln aus h. verd. A., F. 189—190°. Unl. in SS., l. in Alkali, in Eg. und Bzl., mäſsig l. in A., Methyl- u. Amylalkohol, sll. in Chlf., Eg.-Ester, Ä., swl. in W., unl. in Lg.

Durch Einw. von Phosphoroxychlorid geht es unter Ersatz des O durch Cl über in *5-Methyl-6-chlor-3-phenylpyridazin*, $C_{11}H_9N_2Cl$, perlmutterglänzende, weiſse Nadeln aus A., F. 141—142°. L. in konz. HCl, sll. in Essigester, Bzl. und Xylol, schwerer in A., Methyl- u. Amylalkohol, Eg. und Ä., swl. in Lg. und W. — Durch 14-stündiges Erhitzen mit HJ u. P geht dasselbe über in *5-Methyl-3-phenylpyridazin* (IV.),

$C_{11}H_{10}N_2$. Lange, weiße Nadeln aus W., F. 95°. L. in verd. SS., A., A., Chlf. u. Bzl., wl. in W. u. Lg. — Chromat, $C_{11}H_{10} \cdot N_2 \cdot H_2CrO_4$.

Leichter als durch H erfolgt der Ersatz des Cl im Chlorpyridazin durch Atomkomplexe, wie Alkoxyl oder Aminreste. — Durch Natriumäthylalkohol entsteht *5-Methyl-6-äthoxy-3-phenylpyridazin*, $C_{13}H_{14}N_2O$. Verfilzte Nadeln aus A., F. 103 bis 104°. Sll. in Bzl., Eg., ll. in A., l. in Lg. und W. Pikrat, F. 150°. — Analog *5-Methyl-6-methoxy-3-phenylpyridazin*, $C_{12}H_{12}N_2O$, F. 60—61°. — Mit Anilin bildet sich *5-Methyl-3-phenyl-6-anilidopyridazin*, $C_{17}H_{15}N_3$. Weißes Krystallpulver aus A., F. 173—174°. Wl. in SS., sl. in Chlf., A., wl. in Ä. u. Lg., swl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4227—34. 28/12. [9/12.] 1901. Berlin. I. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Adolf Jolles, *Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper. (II. Mitteilung.)* Durch seine Oxydationsverss. an Eiweißkörpern (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **110**. März; C. **1901**. II. 134) hat Vf. nachgewiesen, daß je nach der Art des Eiweißkörpers ein bestimmter Teil des N in Harnstoff überführbar ist. Um für seine Annahme, daß die ernährende Wirkung im wesentlichen durch jene Gruppen des Eiweißmoleküls bedingt sei, welche bei der Oxydation Harnstoff abzuspalten vermögen, einen experimentellen Beweis zu erbringen, hat Vf. mit Casein und Fibrin, von denen ersteres bei der Oxydation 73%, letzteres 45% N als Harnstoff abgiebt, Ernährungsverss. angestellt. Diese Verss. ergaben, daß in der Fibrinperiode 34,3, in der Caseïnperiode 16,7% des N nicht zur Resorption gelangten, wodurch also die oben erwähnte Ansicht des Vf.'s ihre Bestätigung findet. Die *Hexonbasen* scheinen minder gut ausgenützt zu werden, da sie qualitativ in den Fäzes nachgewiesen werden konnten. (Monatshefte f. Chemie **22**. 991—95. Nov. [11/7.*] 1901.) DÜSTERBEHN.

Carl Neuberg, *Über Kohlehydratgruppen im Albumin aus Eigelb.* Aus dem Eigelbalbumin haben F. BLUMENTHAL und P. MAYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 274; C. **99**. I. 625) durch Spaltung mit Salzsäure und Behandlung des Prod. mit Phenylhydrazin Phenylglucosazon erhalten. — Der Vf. schüttelte 60 g des sorgfältig von Ovomucoid befreiten Eigelbalbumins mit 60 ccm HBr der D. 1,49 2 Stdn., verdünnte die gallertartig gewordene M. mit 300 ccm W., erhielt $1^3/_4$ Stdn. im Sieden, entfärbte die dunkle Fl. mit Tierkohle u. gewann so eine Lg., die, mit Natronlauge und FEHLING'scher Mischung erwärmt, trotz der Biuretfärbung Reduktion erkennen ließ. Nach Entfernung der Hauptmenge des HBr mittels PbO wurde bei 40° eingeengt, die anorganischen Salze durch A. entfernt und der restierende Sirup mit Salpetersäure oxydiert. Hierdurch entstand ein Gemisch von SS., in welchem sich nach dem Verf. von NEUBERG und H. WOLFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3840; S. 70) mittels Cinchonin *Norisozuckersäure* nachweisen ließ. Hierdurch ist die Ggw. einer *Chitosamin* liefernden Gruppe in dem Eigelbalbumin dargethan. — Aus den Mutterlaugen des Cinchoninnorisosaccharats wurde ein isomeres Salz $C_6H_{10}O_8 \cdot (C_{19}H_{22}ON_2)_2$ isoliert; Nädelchen aus wenig W., die sich bei 190° bräunen und bei 230° zers., ohne zu schm.; $[\alpha]_D = +150°$. Dieses Salz scheint mit Cinchonin-d-saccharat (vgl. weiter unten) identisch zu sein. — Da die B. der Zuckersäure keinen Schluß auf die Natur der zweiten Kohlehydratgruppe des untersuchten Eiweißkörpers zuließ, wurde die Hydrolyse des Eigelbalbumins mit HBr wiederholt und das Prod. mit p-Bromphenylhydrazin in essigsaurer Lsg. erwärmt. Da hierbei jedoch nur *p-Bromphenyl-d-glucosazon* (NEUBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3387; C. **1900**. I. 105) zu erhalten war, so ist die Frage nach der Muttersubstanz der Zuckersäure aus dem Eigelbalbumin zur Zeit noch ungelöst; sicher ist bis jetzt nur, daß diese S. ein sekundäres Spaltungsprod. darstellt und nicht identisch ist mit der von LANGSTEIN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 259; C. **1901**. II. 1024) aus Serumalbumin gewonnenen u. als eine im Proteïnkörper präformierte Kohlehydratsäure angesprochenen Substanz.

Zu Vergleichszwecken wurden dargestellt: *Cinchonin-d-saccharat*, $C_6H_{10}O_5(C_{19}H_{22}ON_2)_5$. Scheidet sich aus W. bei langsamer Krystallisation in kugeligen Knollen von 1 cm Durchmesser, bei rascher Abkühlung in feinen Nädelchen ab, die sich bei 190° bräunen und dann langsam zers.; l. in W., h. A.; wl. in Aceton; unl. in Bzl., Chlf., Essigester, Ä.; $[\alpha]_D = +152°$. — *Chinin-d-saccharat*, $C_6H_{10}O_5(C_{20}H_{24}O_2N_2)_5$. Langgestreckte Nadeln, F. 174°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3963—67. 7/12. [25/11.] 1901. Chem. Lab. d. patholog. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

E. Fleurent, *Zusammensetzung von harten Weizensorten und die Konstitution ihres Klebers.* Vf. untersuchte Hartweizen aus Rufsland, Afrika u. Kanada (letzteren mit 25—30% weichen, bezw. mittleren Körnern) nach der von ihm u. GIRARD ausgearbeiteten Methode. Die tabellarisch wiedergegeben Resultate führen zu folgenden Schlüssen: Die harten Weizen enthalten wenigstens 2,5% mehr Eiweifs als die weichen und sind auch erheblich reicher an Kleber. Auch bei ihnen bildet die Summe des Klebers u. der Stärke eine konstante Zahl (= 65), ebenso ist die Summe der Zucker u. l. N-Verbb. konstant (= 5), 1,5% höher als bei den weichen Weizen, die 1—1,7% weniger Zucker enthalten. Auch für den kanadischen Weizen trifft das angegebene Verhältnis zu, wenn der Gehalt an weichem, bezw. mittlerem Weizen berücksichtigt wird. Auf diese für Weizen allgemein gültigen Erscheinungen will Vf. später zurückkommen. Das vom Vf. für weichen Weizen konstruierte Densimeter giebt im Vergleich mit der Gewichtsanalyse für das Gliadin keine brauchbaren Resultate, auch wenn eine Korrektur für die l. Stoffe angewandt wird. Der Grund liegt darin, dafs der Kleber der harten Weizen bedeutend mehr Conglutin enthält. Der russische Weizen enthielt in Prozenten des Klebers 46,45% Gliadin, 37,89% Glutinin und 15,66% Conglutin (bei weichem Weizen 1%). Wegen der besonderen Zähigkeit u. völligen Unelastizität des Klebers, die durch die eigentümliche Zus. bedingt werden, dienen diese Weizensorten nur ausnahmsweise zur Herst. von schlechtem Brot und werden vorzugsweise zur Darst. von Nährpräparaten verwandt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 944—47. 2/12. 1901.) MACH.

Georges Dubat, *Zusammensetzung der Reservekohlehydrate des Sameneiweifses einiger Liliaceen, insbesondere von Ruscus aculeatus.* Die Unterss. von BOURQUELOT u. dessen Schülern über das Horneiweifs fortsetzend, hat Vf. die Reservekohlehydrate des Sameneiweifses einiger Liliaceen untersucht. Diese Unterss. ergaben analoge Resultate, als Beispiel werden eingehender die mit Ruscus aculeatus L. erhaltenen Resultate mitgeteilt: 100 g Samen von Ruscus aculeatus ergaben bei der Hydrolyse 69,85 g reduzierende Zucker, welche sich aus 27,92 g Mannose, 27,64 g Glucose, 13,61 g Invertzucker und 0,68 g Pentosen zusammensetzten. Diese Zucker stammen von den Reservekohlehydraten her, welche also aus Saccharose, Mannanen, Dextranen und geringen Mengen Pentosanen bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 942 bis 944. [2/12. 1901.*].) HESSE.

W. Feuerstein, *Vorkommen des Maltols in den Nadeln der Weifstanne.* Aus dem wss. Extrakt von bei niedrigerer Temperatur getrockneten und zerkleinerten Nadeln von Abies alba Mill. liefs sich durch Ausschütteln mit Ä. oder Chlf. ein krystallisierendes Prod. (bis zu 0,5%) gewinnen, das durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt nach Elementarzus., F. (159°), Eigenschaften u. Rkk. mit Maltol identifiziert werden konnte, das von BRAND (Z. ges. Brauw. **16**. 303 u. **17**. 131) aus Karamelmalz und dem Kondensat der Röstprodd. des Malzkaffees isoliert wurde. Aus Nadeln, die im September gesammelt wurden, konnte Ref. diesen Körper nicht isolieren, er

scheint demnach nur in bestimmten Vegetationsperioden vorzukommen und beim Stoffwechsel wieder zu verschwinden. (Z. ges. Brauw. **24**. 769—70. 6/12. 1901. Ref. BRAND.) MACH.

Heckel u. F. Schlagdenhauffen, *Über Dorstenia Klaineana und die chemische Zusammensetzung ihrer Wurzel verglichen mit der von Dorstenia Brasiliensis Lam.* Die von den Eingeborenen *Ilonda* oder *Enzèmezi* genannte Dorstenia Klaineana ist ein kleiner Strauch, dessen stark entwickelte Wurzeln wegen ihres angenehmen Kumaringeruches von den eingeborenen Frauen als Schmuckstücke getragen werden. Durch diesen Geruch der Wurzel, welcher in der Wurzelrinde konzentriert zu sein scheint, unterscheidet sich die Dorstenia Klaineana von Dorstenia Contrayerra L. und D. Brasiliensis Lam. Vff. berichten über vergleichende Unterss. des Petroläther-, Chloroform-, Alkohol- und Wasserextraktes der Wurzel der Dorstenia Klaineana und Brasiliensis. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Erwähnt sei, dafs der farblose PAe.-Extrakt feine, kumarinartig riechende Nadeln ausscheidet, welche die Zus. $C_{12}H_8O_3$ haben. Vff. bezeichnen diese Verb. vorläufig mit dem Namen *Pseudocumarin*, F. 180°. — Der PAe.-Extrakt von D. Brasiliensis scheidet Nadeln, F. 189°, aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 940—42. [2/12. 1901.*].) HESSE.

G. André, *Ernährung der Keimpflänzchen auf Kosten der Kotyledonen.* Vf. stellte die mit fortschreitender Entw. auftretenden Veränderungen des Gehalts an Trockensubstanz, Asche, SiO_2, CaO, P_2O_5, K_2O und N in unter n. Verhältnissen (im Kulturboden) wachsenden Keimpflänzchen der Schminkbohne und in den von ihnen sorgfältig getrennten Kotyledonen fest und gelangt auf Grund seiner Unterss. zu folgenden Schlüssen: 1. Die Asche der Kotyledonen nimmt dauernd ab und beträgt, wenn das Pflänzchen das Anfangsgewicht des Samens erreicht hat, nur $^2/_5$ der Samenasche, obwohl sie SiO_2 und CaO von Beginn der Keimung an dem Boden entnehmen. Anfänglich nimmt die Pflanze ihre organische Substanz aus den Kotyledonen, deren Substanzverlust später bald von dem durch die Pflanze bewirkten Zuwachs überholt wird. Nach dem Erscheinen der grünen Blätter, dem Beginn der Assimilation und dem Ende der Keimung entnimmt ihnen die Pflanze nur wenig Mineralstoffe und noch weniger, wenn überhaupt, organische Substanz. — 2. SiO_2 u. CaO werden, wie Vf. schon früher zeigte (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1262; C. **1900**. I. 305) von Pflanzen und Kotyledonen von Beginn der Keimung an dem Boden entnommen, was namentlich für den Kalk wahrscheinlich auf einen einfachen Osmosevorgang zurückzuführen ist, der vielleicht in Beziehung zu der Umwandlung der Kohlehydrate in Cellulose steht. Die Gesamtmenge an P_2O_5 u. N ändert sich anfangs nicht, der Verlust der Kotyledonen findet sich in der Pflanze wieder. — 3. Die Pflanze nimmt erst dann P_2O_5 aus dem Boden auf, wenn sie ihm auch N entnimmt. Das Verhältnis zwischen N und P_2O_5 änderte sich kaum während der beobachteten Keimperioden, beide Stoffe nehmen in den Kotyledonen in denselben relativen Mengen ab. K_2O wird von den Pflanzen aus dem Boden absorbiert, wenn die Assimilation beginnt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1011—13.) MACH.

E. Jacobitz, *Die Assimilation des freien, elementaren Stickstoffs.* Zusammenfassende Darstellung nach der einschlägigen Litteratur. Diese Zusammenstellung bildet den Schluss zu S. 56. Als Anhang befindet sich ein Verzeichnis über die Arbeiten auf diesem Gebiete, welches 113 Litteraturnotizen enthält. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **7**. 876—90. 7/12. Halle a. S. Hyg. Inst.) PROSK.

M. Harroy, *Versuche über die Chlorophyllassimilation.* J. FRIEDEL (C. r. des l'Acad. sciences **132**. 1138) hat angegeben, dafs zwar weder das durch Trocknen von Spinatblättern bei über 100° C. und Zerreiben erhaltene chlorophyllhaltige Pulver,

noch auch das durch Extraktion von Spinatblättern mit Glycerin und Filtrieren durch eine Chamberlandkerze erhaltene Extrakt für sich allein CO_2-Assimilation zeigen, daſs dagegen CO_2-Verbrauch und entsprechende O_2-Entwickelung sich nachweisen lassen, wenn Pulver und Extrakt zusammengenommen in einem abgeschlossenen Raume dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Er hat hieraus geschlossen, daſs die CO_2-Assimilation durch das Chlorophyll (Pulver!) ohne Dazwischenkunft der lebendigen Substanz zustandekomme, und zwar unter Mitwirkung eines Fermentes (Extrakt!), welches die Energie des Sonnenlichtes nutzbar mache. Vf. hat nun die Verss. von FRIEDEL einer Nachprüfung unterzogen — aber mit durchaus negativem Erfolg. In keinem Falle konnte unter Einhaltung der von FRIEDEL angegebenen Vers.-Bedingungen die geringste O_2-Entwickelung nachgewiesen werden. (C. r. des l'Acad. sciences **138**. 890—91. [25/11.*].) BURIAN.

Em. Marchal, *Einfluſs anorganischer Nährsalze auf die Knöllchenbildung der Erbse.* Zur Feststellung der antisymbiotischen Eigenschaften der Nitrate (von K, Na, Ca, NH_4), der Sulfate (von K, Na, Ca, Mg, NH_4), der Chloride (von K, Na, Ca), des sauren Kaliumphosphats und des neutralen Natriumphosphats wurde an Erbsen, die in N-freier Nährlsg. (nach SACHS) gezogen und im Alter von 15 Tagen geimpft wurden, die Wirkung der N-Salze in 0,1-, 0,5-, 0,01- und 0,005%ig. Lsg., die der übrigen Salze in 0,5-, 0,3-, 0,15-, 0,1- u. 0,05%ig. Lsg. geprüft. Die Beobachtungen lassen folgende Schlüsse zu: In Wasserkulturen der Erbse wird die B. von Knöllchen verhindert durch Alkalinitrate bei Konzentrationen von 1 : 10000, durch Ammoniaksalze bei 1 : 2000, durch K-Salze bei 1 : 200, durch Na-Salze bei 1 : 300. Andererseits begünstigen Ca- und Mg-Salze deutlich die B. der Wurzelknöllchen, auch die Phosphate scheinen, wenn auch je nach der Base verschieden, anregend zu wirken. Die antisymbiotische Eigenschaft der Nitrate ist danach auch allen im Boden l. Nährsalzen eigen, deren osmotische Kraft die Entw. der Knöllchenbakterien offenbar stört und unterdrückt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1032—33.) MACH.

A. D. Hall und **F. J. Plymen**, *Die Bestimmung der wirksamen Pflanzennahrung in Böden mittels verdünnter Lösungsmittel.* Um zu erkennen, welche Pflanzennahrung als unmittelbar wirksam angesehen werden kann, ist der Gebrauch verschiedener schwach saurer Lösungsmittel vorgeschlagen worden. Um festzustellen, welche S. die besten Resultate giebt, haben Vff. die Phosphorsäure und z. T. auch das Kali bestimmt, welche aus verschiedenen Böden durch eine 1%ige Lsg. von Citronensäure, äquivalente Lsgg. von HCl u. Essigsäure, gesättigte Lsgg. von CO_2Cl_2 und durch eine ammoniakalische Lsg. von Ammoniumcitrat ausgezogen werden konnten. Zugleich wurden die Mengen von Phosphorsäure und Kali bestimmt, welche nach langer Behandlung mit konz. HCl in Lsg. gehen, ferner der Glühverlust und die Carbonate der alkal. Erden. Die untersuchten Böden waren gröſstenteils solche, deren Geschichte und Behandlung seit einer Reihe von Jahren bekannt war.

Phosphate und Kali wurden von den SS. nicht in gleichem Maſse angegriffen. Erstere wurden am meisten durch Citronensäure, letzteres durch HCl gelöst; mit CO_2 gesättigtes W. löste im allgemeinen weniger als die anderen Lösungsmittel.

Wenn auch die Verschiedenheiten des Angriffsbetrages der verschiedenen SS. bei Böden von verschiedenem Typus abhängig sind von dem wechselnden Bindungszustand der Phosphorsäure und des Kalis im Boden, so muſs doch die Möglichkeit verneint werden, daſs mittels einer S. eine scharfe Unterscheidung zwischen wirksamer und nicht wirksamer mineralischer Pflanzennahrung getroffen werden kann.

Vff. ziehen aus ihren Verss. folgende Schlüsse:

1. Es kann zwischen wirksamer und nicht wirksamer Phosphorsäure und Kali

im Boden nicht scharf unterschieden werden; jeder Prozeſs zur Best. der wirksamen Konstituenten ist ein empirischer, welcher von der Kons. und Natur der gebrauchten S. abhängt.

2. Verd. Lösungsmittel geben eine weit zuverlässigere Kenntnis der für einen bestimmten Boden erforderlichen Mineraldüngung, als man durch ein Lösungsmittel wie kons. HCl erhält.

3. Von den untersuchten SS. giebt eine 1%ige Lsg. von Citronensäure Resultate, welche am besten mit der bekannten Geschichte des Bodens übereinstimmen, obwohl dieselbe Interpretation nicht auf die mit allen Bodentypen erhaltenen Resultate angewandt werden kann. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 239—40. 14/12. [5/12.*] 1901.) FAHRENHORST.

M. Gréhant, *Dissociation des Kohlenoxydhämoglobins.* Vf. untersuchte Blutproben, die in Zwischenräumen von 10 Minuten einem Hunde entnommen wurden, der 12, bezw. 15 Minuten lang ein Gemisch von Luft mit 1% CO eingeatmet hatte und danach einmal in reiner Luft, das andere Mal in Sauerstoff atmete. Bei der Atmung in reiner Luft hält sich der CO-Gehalt des Blutes einige Zeit ziemlich konstant, um dann langsam zu fallen (in 50 Minuten von 14,7 auf 10,2 ccm in 100 ccm Blut), während er bei Anwendung von Sauerstoff sofort rasch fällt (von 23,7 bis auf 4,2 ccm in derselben Zeit). (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 951–52. 2/12. 1901.) MACH.

J. Vallot, *Veränderungen des Bluthämoglobins unter dem Einfluſs atmosphärischer Depression.* Mit Hilfe der hämatospektroskopischen Methode von HÉNOCQUE, der auf dem Eiffelturm eine Verminderung der Reduktionsdauer des Hämoglobins unter gleichzeitiger Erhöhung der Reduktionsintensität beobachtet hatte, stellte Vf. hierauf bezügliche Unterss. an sich und einigen anderen Personen an, und zwar vor und nach Besteigungen des Mont Blanc, während des 12-, bezw. 16-tägigen Aufenthalts im dortigen Observatorium, nach dem Abstieg und außerdem (nur an sich) bei einigen Ballonaufstiegen. Aus den eingehend erörterten Resultaten zieht Vf. folgende Schlüsse: Die Verdünnung der Luft erhöht beim Menschen sofort die Intensität des Stoffwechsels, was dazu dient, die Verminderung des Sauerstoffs unschädlich zu machen. Dieser wohlthätigen Wirkung steht die Ermüdung entgegen, die, besonders bei Erschöpfung, Verminderung des Stoffwechsels verursacht (Bergkrankheit). Durch längeren ruhigen Aufenthalt in großer Höhe wird jedoch der Stoffwechsel wieder intensiver und erreicht einen die Akklimatisierung befördernden hohen Grad. Nach dem Abstieg scheint der normale Zustand um so langsamer zurückzukehren, je länger der Aufenthalt auf der Höhe, und je vollständiger die Anpassung war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 947—49. 2/12. 1901.) MACH.

Arthur Biedl u. Heinrich Winterberg, *Beiträge zur Lehre von der ammoniakentgiftenden Funktion der Leber.* Bei Hunden mit ECK'scher Fistel (Leberausschaltung), welche mit Fleisch ernährt sind, enthält das Blut, wenn die von MAASSEN, PAWLOW, HAHN und NENCKI beschriebenen Vergiftungserscheinungen voll entwickelt sind, nach den Unterss. dieser Forscher stets viel mehr Ammoniak als in der Norm. Um die Abhängigkeit der Vergiftungserscheinungen vom NH_3-Gehalte des Blutes zu prüfen, injizierten Vff. nun Hunden intravenös Lsgg. von Ammonsalzen, beobachteten die Intoxikationserscheinungen und bestimmten den Ammoniakgehalt des Blutes. Bei Anwendung von *Ammoniumcarbonat* traten die ersten wahrnehmbaren Vergiftungssymptome bei einem NH_3-Gehalte des Blutes von ca. 2 mg, mittlere Intoxikationserscheinungen bei einem solchen von 3 mg, und schwere allgemeine Vergiftung bei einem solchen von über 4 mg NH_3 in 100 ccm Blut ein. Bei Verwendung anderer Ammoniumsalze [$(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, Ammoniumlaktat]

und *Ammoniak* selbst bestehen die gleichen zahlenmäfsigen Beziehungen zwischen Intoxikationsgröfse und NH_3-Gehalt des Blutes. Die Zahlen für den letzteren stimmen, wenn Vergiftung erfolgt, ungefähr mit den von den Petersburger Autoren bei Hunden mit Eck'scher Fistel und konsekutiver Vergiftung im Blute ermittelten NH_3-Werten überein.

Werden die betreffenden Ammonsalze, statt in eine periphere Vene, in einen Pfortaderast injiziert, so müfste man nach der Lehre von der ammoniakentgiftenden Funktion der Leber erwarten, den NH_3-Gehalt des Blutes niedriger zu finden, als in dem ersteren Falle. Dies ist indessen in den Verss. der Vff. — wohl wegen der relativ grofsen injizierten Ammoniakmengen — nicht der Fall. Schaltet man dagegen bei Hunden durch Anlegung der Eck'schen Fistel (und Unterbindung der Leberarterie) die Leber aus dem Kreislaufe aus und injiziert den Tieren nunmehr intravenös eine Ammonsalzlsg., so steigt der Ammongehalt des Blutes gewöhnlich höher an, als nach Injektion derselben Ammoniakmenge in ein normales Tier — ein deutlicher Hinweis auf die NH_3-entgiftende Funktion der Leber. Die Angabe der Petersburger Autoren, dafs der NH_3-Gehalt des Pfortaderblutes normalerweise sehr viel höher sei, als jener des Carotinblutes konnten Vff. dagegen (auch bei Benutzung des ihnen von Nencki überlassenen Originalapparates) nicht bestätigen.

Überdies fanden Vff., wie sie bereits in einer vorläufigen Mitteilung (Wien. klin. Wchschr. **1901**) angegeben haben, dafs die von den Petersburger Autoren benutzte Methode der NH_3-Bestimmung schwankende, von der verwendeten Kalkwassermenge abhängige Werte liefert. Für die oben besprochenen Resultate der Vff. ist dieser Fehler deshalb nicht von einschneidender Bedeutung, weil in allen Experimenten dasselbe Verhältnis von Blut (100 ccm) zu Kalkw. (200 ccm) eingehalten wurde, so dafs die ermittelten Werte wenigstens untereinander vergleichbar sind. Nencki hat sich inzwischen von der durch die Vff. nachgewiesenen Fehlerhaftigkeit seiner früheren Methode selbst überzeugt und in Gemeinschaft mit Zaleski ein neues Verf. zur NH_3-Bestimmung im Blute ausgearbeitet (vgl. Ztschr. physiol. Ch. **33**. 194; C. **1901**. II. 741). (Pflüger's Arch. **88**. 140—200. 11/12. 1901. Wien. Inst. f. allg. und exper. Pathol.) Burian.

J. Tissot und **Hallion**, *Physische und chemische Phänomene der Atmung in verschiedenen Höhen, bei einem Ballonaufstieg.* Vff. berichten über die Beobachtungen, zunächst nur über die Atmungserscheinungen, die sie bei dem am 21. November erfolgten Aufstieg des Ballons „Eros" gemacht haben, und ziehen aus den unter allen Vorsichtsmafsregeln gewonnenen Resultaten folgende Schlüsse: 1. Die absolute Menge der in der Minute in die Lunge eintretenden Luft (bei 0° und 760 mm gemessen) vermindert sich beträchtlich mit Zunahme der Höhe. — 2. Das Verhältnis des absorbierten Sauerstoffs und der ausgeatmeten CO_2 zur ausgeatmeten Luft nimmt um so mehr zu, je höher man steigt; das Blut entnimmt in der Minute der Luft fast stets dieselbe absolute Menge O, mufs jedoch, da der Druck sinkt, einen immer gröfseren Prozentsatz der Luft an O aufnehmen, um das ihm notwendige Quantum zu erhalten. Das beweist die in allen Höhen gleichbleibende absolute Intensität des Atmungswechsels. Demzufolge stellt sich auch das scheinbar durch die Abnahme der wirklichen Atmungsgröfse gestörte Gleichgewicht wieder her. — 3. Die absolute Intensität des Atmungswechsels während 1 Min. ist in allen Höhen (wenigstens bis zu 3500 m) gleich. — 4. Die scheinbare Atmungsgröfse, bei Druck und Temperatur des Ortes der Atmung gemessen, ändert sich wenig, höchstens mit einer Tendenz zur Abnahme mit zunehmender Höhe. — 5. Der Atmungsquotient hat sich nicht in der Richtung geändert, der er folgen müfste, wenn die ausgeatmete CO_2 den Gesetzen der Dissociation folgen würde; das geschieht nicht, da bis zu 3500 m Höhe die Ausatmung von CO_2 nicht durch Änderungen des barometrischen Drucks beein-

flufst wird. Dies wird durch die Analyse der Blutluft bestätigt, über die gesondert berichtet werden soll. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 949—51. 2/12. 1901.) MACH.

F. Jantzen, *Über die Bildung von Jodfett in der Milchdrüse.* Die von WINTERNITZ nachgewiesene und von CASPARI bestätigte Thatsache, dafs nach Verfütterung von jodierten Fetten das Milchfett von Tieren, die sich in der Laktation befinden, Jod enthält, wird gewöhnlich als Beweis für den unveränderten Übergang von Futterfett in Milchfett betrachtet. Wie Vf. zeigt, kann indessen auch nach Verfütterung von (freilich unvollständig entfettetem) *Jodcasein* eine Ausscheidung jodhaltigen Fettes durch die Milchdrüsen eintreten, während bekanntlich nach Verabreichung von Jodalkalien und, wie Vf. nachweist, auch nach solcher von Jodstärke das Milchfett jodfrei bleibt. — Da das jodierte Milchfett aus dem Jodcasein nur durch eine Umwandlung des letzteren innerhalb des Organismus entstehen kann, schliefst Vf., dafs auch das Auftreten jodierten Fettes in der Milch nach Jodfettfütterung keinen Beweis für den unveränderten Übergang des Futterfettes in das Milchfett darstelle. (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 506—11. 7/12. [3/11.] 1901. Berlin. Zootechn. Inst. der k. landwirtschaftl. Hochschule.) BURIAN.

Otto Loewi, *Über die Stellung der Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel. Bemerkungen zu der gleichnamigen Untersuchung von Burian und Schur.* Da BURIAN und SCHUR auf die vom Vf. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **45**. 157; C. **1901**. I. 585) gegen ihre Auffassung der endogenen Harnpurine (vgl. PFLÜGER's Arch. **80**. 241; C. **1900**. II. 133) geäufserten Bedenken in ihrer zweiten Unters. (PFLÜGER's Arch. **87**. 239; C. **1901**. II. 1235) nicht näher eingegangen sind, wiederholt Vf. nochmals seine Einwände. (PFLÜGER's Arch. **88**. 296—98. 11/12. 1901. Marburg. Pharmak. Inst.) BURIAN.

S. Weber, *Versuche über künstliche Einschränkung des Eiweifsumsatzes bei einem fiebernden Hammel.* Der gesteigerte Eiweifszerfall fiebernder Organismen läfst sich teilweise, nämlich insoweit er durch die infolge der Appetitlosigkeit eintretende Inanition bedingt ist, durch Nahrungszufuhr ausgleichen; der durch die Noxe selbst veranlafste Eiweifsverlust dagegen läfst sich mittels Kohlehydratzufuhr nur herabmindern, nicht gänzlich unterdrücken. Um diesen letzteren Anteil der febrilen Eiweifszersetzung u. die Ersetzbarkeit derselben durch Kohlehydrate näher zu untersuchen, infizierte Vf. einen Hammel mit einem (von v. BEHRING dargestellten) Rotzgifte, welches, ohne die Freflust zu vermindern, hohes Fieber erzeugte. In einem ersten Vers. gab das Tier bei einem Futter (Heu u. Roggenkleie), bei welchem es in der Nachperiode täglich ca. 1,36 g N ansetzte, während der Fieberperiode täglich ca. 1,1 g N von seinem Körper ab. In einem zweiten Experimente wurde sehr N-reiche Nahrung (Heu, Hafer, Baumwollsamenmehl) verabreicht; das Versuchstier setzte hierbei während der Vor-, resp. der Nachperiode täglich 7,0, resp. 7,8 g N, dagegen während der Fieberperiode täglich nur ca. 4,7 g N an, obzwar während der letzteren zu dem Futter noch Milchzucker hinzugefügt worden war. Man kann also einen fiebernden Organismus im Eiweifsansatz erhalten, ohne doch einen vermehrten Eiweifszerfall verhindern zu können. Ebenso vermag man ein ausgehungertes Tier im Fieber zum Eiweifsansatz zu bringen, wenn man es in diesem Zustande reichlich füttert; so zeigte der Hammel nach zehntägigem Hunger bei Verabreichung von Hafer und Baumwollsamenmehl u. subkutaner Injektion von Milchzucker trotz hohen Fiebers Eiweifsansatz. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **47**. 19—47. 19/12. 1901. Marburg. Medizin. Poliklinik.) BURIAN.

W. Bergmann, *Über die Ausscheidung der Phosphorsäure beim Fleisch- und Pflanzenfresser.* Bekanntlich erscheint beim Hunde, welcher die P_2O_5 der Nahrung

für gewöhnlich im Harne ausscheidet, bei Kalkdarreichung die verfütterte P_2O_5 hauptsächlich im Kote. Wie Vf. zeigt, wird nun aber subkutan als Natriumphosphat injizierte Phosphorsäure auch bei Kalkfütterung durch die Nieren eliminiert. Das Absinken der P_2O_5 im Hundeharne bei Kalkreichtum der Nahrung ist also nicht auf eine Ausscheidung der resorbierten P_2O_5 auf den Darm, sondern auf Nichtresorption zu beziehen. — Dagegen wird beim Pflanzenfresser (Hammel) subkutan injizierte P_2O_5 gänzlich auf den Darm ausgeschieden. — Subkutan injizierte Glycerinphosphorsäure geht, wie Phosphorsäure, beim Hund in den Harn, beim Hammel in den Kot über, und zwar als anorganische Phosphorsäure. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **47**. 77—81. 19/12. 1901. Marburg. Pharmakol. Inst.) BURIAN.

Gabriel Bertrand, *Über eine Beobachtung von Berthelot, betreffend die Umwandlung von Glycerin in Zucker durch das Hodengewebe.* Im Jahre 1857 hat BERTHELOT gezeigt, daſs wss. Glycerinlsg. bei Ggw. von O_2 durch Hodensubstanz in einen reduzierenden „Zucker" übergeführt wird, wofern der Hode nicht fault. Vf. hat diese Angabe nachgeprüft, indem er 10%ige Glycerinlsg. in sterilen Reagensgläsern bei 10—20° C. mit möglichst aseptisch entnommenem und zerkleinertem Hoden von Hunden, Kaninchen, Meerschweinchen und Hähnen Monate lang stehen lieſs. Nur ein kleiner Teil oder Proben, in welchen sich Bakterienkulturen entwickelt hatten, enthielt in der Zeit vom 1.—3. Monat reduzierende Substanz; die Mehrzahl der Proben zeigten kein Reduktionsvermögen. Infizierte man solche steril gebliebene Proben mit einer Spur der reduzierenden Fl. aus einer nicht sterilen Probe, so bildete sich auch in den ersteren alsbald reduzierende Substanz. Auf glycerinhaltigem Hefeaufguſs kann man die in den nicht sterilen Proben gewachsenen Mikroben züchten, u. auch in diesem flüssigen Nährboden entsteht bei dem Wachstum der Bakterien aus dem Glycerin ein reduzierender Körper. Die B. von „Zucker" aus Glycerin in Verss. von BERTHELOT beruht also nicht auf der Wirkung des Hodengewebes, sondern auf der eines Mikroorganismus. — Behufs näherer Charakterisierung der gebildeten reduzierenden Substanz wurde aus der reduzierenden Fl. einer mittels Meerschweinchenhodens hergestellten Probe das Osazon dargestellt: gelbe Blätter, die bei 130° schm., und deren N-Gehalt dem Osazon des *Dioxyacetons* entsprach. — Obzwar eine Reinzüchtung des bei der B. des Dioxyacetons in obigen Verss. wirksamen Bakteriums noch nicht gelungen ist, so steht doch so viel fest, daſs es nicht mit dem Sorbosebakterium identisch ist. Es besitzen also auch noch andere Mikroorganismen dieselbe Einw. auf Glycerin, wie das Sorbosebakterium. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 887—90. [25/11. 1901.].) BURIAN.

Otto Loewi, *Zur Frage nach der Bildung von Zucker aus Fett.* Bei phlorhizinvergifteten Hunden, die mit Fett gefüttert werden, und bei schwer diabetischen Menschen wird das Verhältnis Zucker : N im Harn oft höher gefunden, als es MINKOWSKI für den mit Fleisch gefütterten oder hungernden pankreaslosen Hund und LUSK für den mit Fleisch gefütterten phlorhizinvergifteten Hund angeben. Man hat deshalb angenommen, daſs in jenen Fällen auch aus dem Fett Zucker entstanden sein muſs. Vf. zeigt indessen, daſs beim hungernden, unter Phlorhizinwirkung stehenden Hunde die Zuckerausfuhr durch eine Fettzulage ebensowenig beeinflufst wird, wie die N-Ausscheidung, so daſs das Verhältnis Zucker : N im Harn unverändert bleibt. Wird dagegen bei einem fleischgefütterten Phlorhizinhunde zu dem Futter Fett zugelegt, so geht der Harn-N herunter (eiweiſssparende Wirkung des Fettes), während die Zuckerausscheidung nicht wesentlich herabgesetzt wird, so daſs hier eine Zunahme des Verhältnisses $\frac{\text{Zucker}}{\text{N}}$ durch Verminderung des Nenners bewirkt wird. Aus der gleichbleibenden Zuckerausscheidung schlieſst Vf. trotz der

Abnahme des Harn-N's auf eine unveränderte Gröfse der Eiweifszersetzung. Deshalb ist Vf. der Ansicht, dafs die durch das Fett erzielte Eiweifsersparung nicht auf der Konservierung des ganzen Eiweifsmoleküls, sondern auf der Retention eines N-haltigen Bestandteils desselben beruht, während der in Kohlehydrat übergehende Anteil des Eiweifsmoleküls andersartige Verwendung findet. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **47**. 68—76. 19/12. 1901. Marburg. Pharmakolog. Institut.) BURIAN.

D. Scherbatscheff, *Über Wirkungen und Nachwirkungen des Bromäthylens und Bromäthyls.* Veranlafst durch einige Todesfälle bei vermeintlicher Bromäthylnarkose, bei welcher an Stelle des Äthylbromids Äthylenbromid zur Anwendung gekommen war, untersuchte Vf. die Wirkungen, welche bei weifsen Mäusen, Kaninchen und Hunden durch Einatmung dieser beiden Substanzen hervorgerufen werden. — Das *Äthylenbromid* bewirkt bei diesen Tieren keine Narkose, dagegen Verflachung der Respiration und (durch Einw. auf das Herz) Absinken des Blutdrucks. Charakteristisch sind die Nachwirkungen, welche in nachträglich eintretender Reizung der Luftwege und Trübung der Corneen bestehen; die Lungenveränderungen im Verein mit der Schädigung des Herzens können noch nach längerer Zeit den Tod herbeiführen. — *Äthylbromid*-Narkose hat dagegen gewöhnlich keine Nachwirkungen im Gefolge; nur bei weifsen Mäusen beobachtete Vf. nach Inhalation gröfserer Bromäthylmengen nachträgliche Störungen, ja selbst nachträglichen Tod. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **47**. 1—8. 19/12. 1901. Strafsburg. Lab. f. experim. Pharmakologie.) BURIAN.

Pharmazeutische Chemie.

C. Arnold und **M. Behrens**, *Das Yohimbin „Spiegel"*. Das salzsaure Yohombin, $C_{21}H_{26}N_2O_3HCl$, das Alkaloid der Yohimbeherinde, die von einem Baume Kameruns geliefert wird, findet neuerdings eine grofse Verwendung als Aphrodisacum. Physiologische Verss. bei Tieren bestätigten die behauptete Wirkung. Da das Salz auf der Zunge einen pelzigen Geschmack und an Cocain erinnernde vorübergehende Anästhesie hervorbringt, auch gewisse Ähnlichkeiten in der physiologischen Wirkung mit Cocain besitzt, haben Vff. ein Präparat der chemischen Fabrik GÜSTROW und Cocain einer vergleichenden chemischen Unters. unterworfen, über welche sie eingehend berichten. (Chem.-Ztg. **25**. 1083—84. 4/12. 1901. Mitt. a. d. Chem. Lab. d. tierärztl. Hochschule in Hannover.) WOY.

Ed. Schaer, *Neue Beobachtungen über die wirksamen Stoffe des Guajakholzes und Guajakharzes.* **E. Paetzold** hat im Laboratorium des Vf.'s nachgewiesen, dafs am reichlichsten in der Guajakrinde, weniger reichlich im Guajakholze und spurenweise auch im Guajakharze ein *Saponin* enthalten ist, worüber andernorts ausführlich berichtet werden soll. Vf. sieht in diesem Saponingehalte die Ursache der früher so häufigen therapeutischen Verwendung der Guajakpräparate. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **47**. 128—34. 19/12. 1901. Strafsburg.) BURIAN.

Litten, *Zwei neue Heilmittel.* An Stelle des Diuretins läfst sich das *Argurin*, ein Doppelsalz von Theobrominnatrium und Natriumacetat, verwenden; über das *Rheumatin*, einen Chinasäuresalicylester, von OVERLACH angegeben, spricht sich Vf. nicht günstig aus. (Die Med. Woche **1901**. 481. [6/11.*] Berl. Med. Gesellschaft.) PROSKAUER.

Brat, *Über Gluton, ein neues Nährpräparat.* Man kann einen grofsen Teil des Bedarfs an Eiweifs durch Leim decken. Vf. hat deshalb durch Behandeln von Gelatine mit HCl ein l., nicht gelatinierendes u. nicht dialysierbares Nährpräparat her-

gestellt, das er als Deuterogelatose bezeichnet und Gluton nennt. Stoffwechselverss. damit haben ergeben, dafs dasselbe die gleichen nährenden Eigenschaften, wie der Leim selbst, besitzt und einen gewissen Teil des Eiweifses, wie andere Eiweifsarten, zu ersetzen vermag. Für Diabetiker sei das Präparat deshalb zu empfehlen, weil es keine kohlehydratbildende Gruppe enthalte. (Die Med. Woche **1901**. 481. [Juni.*] Berl. Med. Gesellschaft.) PROSKAUER.

Carl v. Noorden, *Über Urol (chinasaurer Harnstoff)*. Das von der Fabrik SCHÜTZ & DALLMANN in Gummersbach hergestellte Urol besitzt die Zusammensetzung $C_7H_{12}O_6 \cdot 2CO(NH_2)_2$, zeichnet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit aus, reagiert sauer u. schm. bei 107°. Es ist ll. in W. u. verd. A., zers. sich aber bei längerem Erhitzen in diesen Lösungsmitteln auf 70—100° unter B. von CO_2 u. NH_3; die gleiche Zers. erleidet die Verb., wenn man sie über ihren F. hinaus erwärmt. Konzentrierte HNO_3 fällt aus der konz. wss. Lsg. salpetersauren Harnstoff aus. Das Präparat ist sehr hygroskopisch.

Vf. hat Beobachtungen mit dem Urol in zwei Fällen, einem von Gicht u. bei einem Nichtgichtiker angestellt, wobei die Harnsäureausscheidung bestimmt wurde; derartige Unterss. können aber keinerlei Hinweis auf die Brauchbarkeit des Mittels liefern. Hierbei mufs die praktische Erfahrung zu Worte kommen. Vf. hat ferner an 10 Patienten das Mittel gegeben, ohne dafs üble Nebenwrkgg. konstatiert werden konnten. Die Beobachtungen werden vorläufig als günstige bezeichnet. (C.-Bl. f. Stoffwechsel- und Verdauungskrankh. **2**. 443—46. Städt. Krankh. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten*. *Hämatoform* von Dr. med. MAYER ist ein vom Apotheker IRION in Überlingen hergestelltes Hämatogenpräparat, welches aus 80 Tln. konz. Eisenmanganeiweifslsg., 10 Tln. Glycerin, 9 Tln. griechischem Wein und 1 Tl. aromatischer Essenz bestehen soll. — *Panamateerseife* ist eine von G. HELL & Co. in Troppau fabrizierte, mit Quillajaextrakt versetzte Teerseife. — *Trybol* ist ein von der Chem. Fabrik Trybol G. m. b. H. in Stuttgart in den Handel gebrachtes Kräutermundwasser. — *Fersan* (C. **1901**. I. 795) ist nach TOURLET gleichzeitig ein Medikament und ein Nahrungsmittel ersten Ranges. Vertrieben wird das Präparat in Deutschland durch die Chem. Werke vorm. Dr. HOH. BYK in Berlin. — *Valyl* nennen die Höchster Farbwerke das von ihnen in den Handel gebrachte *Valeriansäurediäthylamid*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, eigentümlich riechende, farbl. Fl. von scharf brennendem Geschmack, Kp. 210°, welche von KIONKA & LIEBRECHT als ausgezeichnetes Baldrianpräparat empfohlen wird. — *Camphidon* und *Camphidin* (DRP. Nr. 126196; C. **1901**. II. 1286). — *Maltogen* ist ein von den österreichisch-ungarischen Tropon- u. Nährmehlwerken Dr. RÖDER & Co. in Wien u. Klosterneuburg aus Hannagerste erzeugtes, trockenes Malzextrakt, welches nicht hygroskopisch, daher unbegrenzt haltbar ist. Die Analyse ergab: 25,7% Maltose, 65,71% Extrakt, 8,59% W.; 40% des Maltogens sind karamelisiert. — *Dervival* ist eine Spezialität des Chem. Instituts „Janus" in Berlin gegen Rheumatismus, die aus einer Mischung von Senfspiritus, Salmiakgeist und Terpentinöl bestehen soll. — *Ferralbin* ist eine von dem Chem. Institut „Janus" in Berlin hergestellte fl. Eisenei weifsverb. — *Flüssige Formalinseife* der Firma HAHN in Schwedt a. d. O., aus Olivenöl oder Leinöl mit 10% Formaldehyd, wird von R. DOHRN als ausgezeichnetes Mittel gegen den Nachtschweifs der Phthisiker empfohlen. — *Guttacouratabletten* der RADLAUER'schen Kronenapotheke in Berlin W. bestehen aus Chinasäure u. Hexamethylentetramin. — *Hämaphoskol* nennt C. STEPHAN, Kronenapotheke in Dresden, ein gerbsäurefreies Kolaextrakt in Verb. mit glycerinphosphorsaurem Na und konz. Hämoglobin enthaltendes Präparat. — *Ichthosot* nennt H. GOLDMANN eine Kombination von Ichthyolammonium und Kreosotcarbonat. — *Ichthosotpillen* der Ichthyol-

gesellschaft CORDES, HERMANNI & Co. in Hamburg enthalten als wesentlichen Bestandteil 0,1 g Ichthyolammonium u. 0,04 g Kreosotcarbonat, daneben Pfefferminzöl als Geschmackskorrigens. — *Lanolinersatzmittel* stellt die Firma Dr. ZÜHL & EISENMANN in Berlin nach dem Verf. des DRP. Nr. 124874 in der Weise her, daſs sie durch kurzes Erhitzen auf 300° dickflüssig gewordenes chinesisches Holzöl (Elăococcaöl) mit nicht erhitztem Holzöl mischt und dem Gemisch etwas Wachs zusetzt. (Pharm. Ztg. **46**. 966. 975. 986. 992—93. 4/12. 7/12. 11/12. 14/12. 1901.) DÜSTERB.

Analytische Chemie.

H. M. Gordin, *Die alkalimetrischen Faktoren einiger zweisäuriger Alkaloide.* Bei der Ausführung der vom Vf. vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2871; C. **99**. II. 1035) vorgeschlagenen alkalimetrischen Bestimmungsmethode sollte man annehmen, daſs, wenn das Alkaloid mit einem Überschuſs von S. behandelt wird, die Base vollkommen gesättigt ausfallen müſste. Die Versuche mit Berberin (siehe Seite 226) haben aber ergeben, daſs der Nd., wenn z. B. das WAGNER'sche Reagens als Fällungsmittel benutzt wird, zwar bei den bis jetzt untersuchten einsäurigen Basen die Zus. $B \cdot HJ \cdot J_n$ besitzt, daſs aber bei einer Base, die zwei Reihen von Salzen bilden kann, der Nd., sogar in Ggw. von überschüssiger S., nicht notwendig die Zus. $B \cdot 2HJ \cdot J_n$ besitzen muſs, sondern die Zus. $B \cdot HJ \cdot J_n$ haben kann. Das Sulfat einer z. B. zweisäurigen Base kann also mit KJ in zweierlei Weise reagieren:

$$B \cdot H_2SO_4 + 2KJ \cdot J_n = B \cdot 2HJ \cdot J_n + K_2SO_4,$$
$$B \cdot H_2SO_4 + KJ \cdot J_n = B \cdot HJ \cdot J_n + KHSO_4.$$

Bei der Anwendung der Methode des Vf.'s (l. c.) auf Alkaloide, die mehr als eine Reihe von Salzen bilden können, muſs man experimentell nachweisen, nach welcher Gleichung die Rk. stattfindet, und auf diese Weise den richtigen Faktor ein für allemal feststellen. Vf. hat nach dieser Richtung hin das *Chinin*, *Chinidin*, *Cinchonin* und *Cinchonidin* geprüft und gefunden, daſs diese Alkaloide mit 2 Mol. KJ reagieren und bei der Fällung 2 Äquivalentgewichte S. aufnehmen. (Arch. der Pharm. **239**. 645—47. 13/12. 1901. Cincinnati. Lab. von The Wm. S. Merrell Chemical Co.) DÜSTERBEHN.

J. A. Müller, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure in den Phosphaten.* Zur Titerstellung der Uranlsg. wird gewöhnlich Natriumphosphat angewandt. Dasselbe verliert aber leicht W., beständiger ist das Natriumammoniumsalz, $PO_4HNaNH_4 + 4H_2O$, welches bei vierstündigem Stehen nur 0,15% Gewichtsverlust erleidet, während unter denselben Bedingungen das Na-Salz einen Verlust von 2,4% aufweist. Dagegen ist das Dicalciumsalz, $(PO_4)_2Ca_2H_2 + 4H_2O$ absolut beständig, und empfiehlt Vf. eine salpetersaure Lsg. dieses Salzes von ermitteltem Gehalt zur Titerstellung der Uranlsg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 1000—2. 5/12. 1901.) HESSE.

G. Denigès, *Qualitative und quantitative Bestimmung von Spuren Antimon in Gegenwart grofser Mengen Arsen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 995—1000. 5/12. — C. **1901**. II. 1214.) HESSE.

A. D. Hall und **E. J. Russell**, *Über eine Bestimmungsmethode kleiner Mengen von Carbonaten.* Zur Bestimmung kleiner Mengen von Carbonaten z. B. im Boden bringt man das Material in eine kleine Kugel, deren Volum nicht bekannt zu sein braucht, und welche bis auf einen geringen Druck evakuiert wird. Das Carbonat wird dann durch Hinzufliefsenlassen von verd. H_2SO_4 zers. und die entstehende Druckveränderung abgelesen. Man stellt dann Verb. her mit einer zweiten evakuierten

Kugel von bekanntem Volum und liest wiederum die Druckveränderung ab. Aus den erhaltenen Werten kann man das Volum des Kohlendioxyds berechnen. Das Volum des Materials braucht nicht bekannt zu sein, und das Volum des in der Fl. gelösten CO_2 tritt nicht in die Berechnung ein, da die Fl. praktisch einen Teil des unbekannten Volums der ersten Kugel bildet. Es werden als Belege Messungen von aus bekannten Mengen reiner Carbonate entwickeltem Kohlendioxyd gegeben. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 241—42. 14/12. [5/12.*] 1901.) FAHRENHORST.

Hugh Ramage, *Maßanalytische Bestimmung des Mangans.* Zu den Ausführungen von IBBOTSON und BREARLEY (S. 69) bemerkt der Vf., daſs der Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zur oxydierten Lsg. des Eisens in seinen Versuchen deshalb keinen Fehler verursachte, weil er immer nur einen kleinen Überschuſs von Wasserstoffsuperoxyd über die zur Reduktion der Übermangansäure nötige Menge anwandte. Dieser kleine Überschuſs wird durch das Ferrisulfat nicht merklich zersetzt. Die Reduktion der Übermangansäure durch überschüssiges Ferroammoniumsulfat auszuführen, erscheint dem Vf. nicht ratsam, weil das Filtrat von Bismutat freien Sauerstoff enthält und nach Ozon riecht, wodurch das Ferrosulfat gleichfalls oxydiert werden würde. Von des Vf.'s Methoden empfiehlt sich die verbesserte für die Analyse von Guſseisen und Stahl, die einfachere für weiches, schmiedbares Eisen. Die von DUFTY (S. 70) empfohlene kolorimetrische Bestimmung der Übermangansäure ist wohl etwas schneller, aber ungenauer. (Chem. News **84**. 269. 6/12. 1901.) BODLÄNDER.

J. A. Müller, *Über die Bestimmung des Zinns nach dem Lenssen'schen Verfahren.* Vf. legt dar, daſs die volumetrische Best. des Zinns mittels Jodlsg. etwas zu geringe Werte giebt, und zwar nach seinen Unterss., deren Resultate genauer angegeben werden, nur 98,68—99,35% des angewandten Zinns. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 1002—4. 5/12. 1901.) HESSE.

J. A. Müller, *Über die Analyse von Zinnmineralien.* Bei dem Verf. von HAMPE (Chem.-Ztg. **11**. 19; C. **87**. 152) muſs die Reduktion 3 Stdn. lang fortgesetzt werden. Nach dieser Zeit ist das gesamte Zinnoxyd reduziert. Aus dem Gewichtsverlust kann mit genügender Annäherung der Prozentgehalt des Zinnminerals an Sn berechnet werden (Vf. wandte Cassiterit an). Die Ggw. von Beimengungen (Quarz, Topas, Apatit, Molybdänit etc.) beeinträchtigt die Genauigkeit der Best. nicht wesentlich. — Bei der Anwendung des Verf. bei Stannin, d. h. einem schwefelhaltigen Mineral, ergaben sich 26,77% statt 24,94% Sn. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 1004—7. 5/12. 1901.) HESSE.

Annibale Ferraro, *Neue Beobachtung über das Verhalten von Ätzsublimat mit Wässern.* (Vgl. Vf., Boll. Chim. Farm. **39**. 797; C. **1901**. I. 203.) Vf. macht auf weitere Möglichkeiten aufmerksam, durch die, z. B. bei Ggw. von Eiweiſsstoffen, weiſse Ndd. mit $HgCl_2$ entstehen können, und beschreibt noch kurz das Verhalten dieser und der früher (l. c.) angegebenen $HgCl_2$-Ndd. (Boll. Chim. Farm. **40**. 791 bis 792. Dezember 1901.) ROTH.

E. Pollacci, *Ein neues Reaktiv zum Nachweis von Eiweiſs im Urin.* Vf. hat das SPIEGLER'sche Reaktiv in der Weise modifiziert, daſs er eine Lsg. von 1 g gepulverter Weinsäure, 5 g gepulvertem Ätzsublimat, 10 g gereinigtem Chlornatrium in 100 ccm destilliertem W. filtriert und mit 5 ccm 40%ig. Formaldehyd versetzt. Die Probe selbst führt er wie die HELLER'sche aus, indem er zu 2 ccm des Reaktivs höchst vorsichtig, ohne daſs die beiden Fll. sich mischen, 3—4 ccm des betreffenden Harns fügt. Bildet sich sofort an der Berührungsstelle der beiden Fll. ein sich erweiternder Ring, so handelt es sich um pathologische krankhafte Urine, während

auch bei normalen Harnen wegen ihres geringen Eiweifsgehalts im Verlauf von 8 bis 15 Minuten eine schwache Ringbildung auftritt. — Die folgende Tabelle enthält für die in derselben angegebenen Reaktive die vom Vf. mit eiereiweifshaltigen wss. Lagg. bestimmte Empfindlichkeitsgrenze:

Reaktive	Empfindlichkeitsgrad	Reaktive	Empfindlichkeitsgrad
Wärme u. Essigsäure oder HNO_3	1 : 75 000	Roberts N. 2	1 : 200 000
Rk. von Heller	1 : 78 000	Roberts N. 1	1 : 300 000
Ferrocyankalium u. Essigsäure	1 : 100 000	Sulfosalicylsäure	1 : 300 000
Jolles	1 : 150 000	Raabe	1 : 300 000
		Spiegler	1 : 365 000
		Pollacci	1 : 370 000

(Boll. Chim. Farm. **40**. 789—91. Dezember 1901.) Roth.

K. Dieterich, *Zur Verfälschung von Schellack.* (Schluſs von Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 222; C. **1901**. II. 1284.) Bei der verschiedenen Löslichkeit von Schellack und Kolophonium in A., Ä., PAe., Bzn., Terpentinöl, Bzl., CS_2 etc. bietet die Bestimmung der in diesen Mitteln ll. Anteile auch schon bei geringen Prozentsätzen von Kolophonium recht brauchbare Anhaltspunkte zum Nachweis des letzteren. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden einerseits im Soxhlet-App., andererseits in der Weise ausgeführt, daſs das betreffende Prod., mit feinem Sand gemischt, in eine Filterpatrone gebracht und diese in ein Gazesäckchen, und das oben zugebundene Gazesäckchen in die betreffende Extraktionsflüssigkeit gehängt wurde, wobei das Säckchen nur zur Hälfte in der Fl. hing, und eine stete Strömung des Lösungsmittels nach innen und auſsen nach Art des Dialysierverfahrens stattfinden muſste. Dieses Verf. führt bei einer gröſseren Reihe derartiger Bestimmungen schneller zum Ziel als das Soxhlet-Verf., gebraucht aber mehr Lösungsmittel als dieses. — Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse von Schellack, Kolophonium etc. muſs auf die Originalarbeit, sowie auf Vf.'s Buch: „Analyse der Harze", verwiesen werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 244—46. Dezember 1901. Helfenberg.) Roth.

A. Bömer, *Über den Nachweis von Pflanzenfetten in Tierfetten mittels der Phytosterinacetatprobe.* Die in Vf.'s letzter Veröffentlichung (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **4**. 865; C. **1901**. II. 1043) gegebenen FF. sind unkorrigiert. Vf. hält es für notwendig, wenn man die FF. von Estern des Cholesterins und Phytosterins zum Nachweise eines Pflanzenfettes in Tierfetten benutzen will, nur die korrigierten FF. zu benutzen. In der Gleichung $S = T + n(T - t)$. 0,000154 ist S der korrigierte F., T der beobachtete F., n die Länge des aus der Fl. hervorragenden Quecksilberfadens

Beobachteter Schmelzpunkt	Korrektur	Korrigierter Schmelzpunkt	Beobachteter Schmelzpunkt	Korrektur	Korrigierter Schmelzpunkt
80°	0,4°	80,4°	120°	1,5°	121,5°
85°	0,5°	85,5°	125°	1,6°	126 6°
90°	0.6°	90,6°	130°	1,8°	131,8°
95°	0,8°	95,8°	135°	2,0°	137,0°
100°	0,9°	100,9°	140°	2,2°	142,2°
105°	1,0°	106,0°	145°	2,4°	147,4°
110°	1,2°	111,2°	150°	2,6°	152,6°
115°	1,3°	116,3°			

ausgedrückt in Temperaturgraden, t die mittlere Temperatur der die hervorragende Quecksilbersäule umgebenden Luft, welche man in der Weise ermittelt, daſs man

mittels eines zweiten Thermometers die Temperatur in der Mitte der hervorragenden Quecksilbersäule mifst. Bei Vf.'s Verss. tauchte das Thermometer meist bis —20° in die Schwefelsäure ein, t war = 52°. Vf. giebt auf Grund dieser Zahlen vorstehende Korrekturtabelle, die auch bei Umrechnung der früheren unkorrigierten Zahlen benutzt werden kann.

Der Ameisensäureester des Cholesterins und Phytosterins ist zum beabsichtigten Nachweis nicht verwendbar, da Gemische von 80% Cholesterin und 20% Phytosterin einen 6—7° niedrigeren F. aufweisen, als der reine Cholesterinester und allgemein die FF. vom reinen Cholesterinester bis zu dem Gemisch von diesem mit 20% Phytosterinester fallen, um von da an mit dem höheren Gehalt an Phytosterinester bis zum reinen Phytosterinester wieder ständig und regelmäfsig zu steigen. Gemische beider Ameisensäureester krystallisieren aber getrennt aus, der Ester des Phytosterins in breiten Nadeln oder länglichen Tafeln, der des Cholesterins an kurzen feinen Nadeln, so dafs es bei einiger Übung leicht ist, schon geringe Mengen Pflanzenfett in Tierfett durch die Krystallform des Ameisensäureesters nachzuweisen.

Auch die Essigsäureester krystallisieren aus Gemischen getrennt aus, und zwar reichern sich die ersten Fraktionen an dem 10—20° höher schmelzenden Phytosterinestern so an, dafs sich verhältnismäfsig geringe Mengen von Phytosterin in Cholesterin durch den F. der ersten Fraktionen scharf nachweisen lassen. Man stellt aus 100 g Fett das Rohcholesterin dar, krystallisiert aus abs. A. um, prüft die sich zuerst ausscheidenden Krystalle mit der alten Phytosterinprobe auf ihre Krystallform, verdunstet dann den A. und acetyliert mit 2—3 ccm Essigsäureanhydrid, indem man unter Bedeckung des Schälchens mit einem Uhrglase auf dem Drahtnetze etwa $^1/_4$ Stunde zum Sieden erhitzt, verdunstet nach Entfernung des Uhrglases den Überschufs des Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbade, erhitzt den Inhalt des Schälchens mit so viel abs. A., wie zur Lsg. des Esters erforderlich ist, setzt alsdann, um ein sofortiges Krystallisieren beim Erkalten zu vermeiden, noch einige ccm A. hinzu und überläfst die klare Lsg., anfangs bis zum Erkalten auf Zimmertemperatur unter Bedeckung mit einem Uhrglase, der Krystallisation. Die sich ausscheidenden Krystalle krystallisiert man dreimal aus abs. A. um und bestimmt dann den korrigierten F. derselben. Ist der Ester bei 116° noch nicht vollständig geschmolzen, so ist ein Zusatz von Pflanzenfett anzunehmen, schmilzt der Ester aber erst bei 117° oder noch höher, so kann ein Gehalt an Pflanzenfett mit Bestimmtheit als erwiesen angesehen werden.

Die Phytosterinacetatprobe eignet sich zum Nachweise aller Pflanzenfette in allen Tierfetten, sie ist bis jetzt im Prinzip nur eine qualitative Prüfung. Sie gestattet einen Zusatz von 1—2% Baumwollsamenöl, Erdnufsöl, Sesamöl, Rüböl, Hanföl, Mohnöl, Leinöl zu erkennen, von den übrigen Pflanzenfetten, welche wie Olivenöl, Palmöl, Palmkernöl und wahrscheinlich auch Kokosöl, wenig Phytosterin enthalten, dürften sich voraussichtlich Zusätze von 3—5% an ebenfalls mit Bestimmtheit nachweisen lassen. Die Empfindlichkeit der Phytosterinacetatprobe ist etwa zwei- bis dreimal so grofs wie die der Phytosterinprobe. Sie eignet sich in hervorragendem Mafse zum sicheren Nachweise von Margarine in Butter, selbst in Fällen, in denen die bisher angewendeten Verff. im Stiche lassen oder unsicher werden. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 1070—95. 15/12. [6/9.*] 1901. Münster. Vortrag auf der zwanzigsten Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Feldafing.) Woy.

H. M. Gordin, *Zwei neue Methoden für die quantitative Bestimmung des Berberins.* Die erste Methode beruht auf der Beobachtung, dafs beim Fällen einer wss. Lsg. von saurem Berberinsulfat mit überschüssiger KJ-Lsg. ein farbloses Filtrat erhalten

wird, in welchem für jedes Mol. Berberin ein Mol. einer einbasischen S. frei wird. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{17}NO_4 \cdot H_2SO_4 + KJ = C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HJ + KHSO_4.$$

Es läfst sich demnach der Berberingehalt einer neutralen Lsg. des sauren Berberinsulfats durch einfache Titration des farblosen Filtrats in Ggw. von Phenolphtaleïn bestimmen. Liegt irgend ein anderes Berberinsalz vor, so mufs dieses erst in das saure Sulfat verwandelt werden, was sich in alkoh. Lsg. sehr leicht erreichen läfst. Man versetzt zu diesem Zweck die Lsg. mit etwas alkoh. H_2SO_4, verd. die Fl. mit dem gleichen Vol. Äther, setzt das Ganze über Nacht an einem kühlen Ort bei Seite und wäscht den Nd. mit einem Alkohol-Äthergemisch (1 : 1) gründlich aus. Die Umwandlung in das saure Sulfat findet in alkoholischer Lösung auch in Gegenwart von freier HCl statt, während in wässeriger Lösung gerade der umgekehrte Fall eintritt. Das saure Berberinsulfat löst sich nämlich bei 25° erst in 14706 Tln. Äther-Alkohol, dagegen bereits in 100 Tln. W., während das Berberinchlorhydrat nur 1269 Tle. Äther-Alkohol, aber 500 Tle. W. zur Lsg. verlangt. Um sehr genaue Resultate zu erhalten, mufs man eine Korrektion für das im Äther-Alkoholgemisch gel. bleibende Berberinsulfat anbringen. Diese beträgt für jeden Kubikzentimeter Filtrat + Waschfl. 0,0000526 g Berberin, welche Menge dem durch Titration ermittelten Resultat hinzuzuaddieren ist. — Diese Methode ist direkt anwendbar bei solchen Extrakten berberinhaltiger Drogen, bei denen das Lösungsmittel reiner Alkohol ist, sie läfst sich dagegen nicht mit der gewünschten Genauigkeit anwenden, wenn das Extraktionsmittel mehr als 10—15% W. enthält. Für die Berberinbestimmung in wasserhaltigen Extrakten ist, wenn sehr genaue Resultate erzielt werden sollen, die zweite Methode zu verwenden.

Die zweite Methode gründet sich auf folgende Beobachtungen. Aus einer neutralen oder nur sehr schwach sauren, sehr verd. Lsg. läfst sich das Berberin durch überschüssige KJ-Lsg. quantitativ von fast allen, das Alkaloid in der Pflanze begleitenden Körpern trennen. Das so erhaltene Berberinhydrojodid kann nach gründlichem Auswaschen mit KJ-haltigem W. leicht und quantitativ in das unl., gut krystallisierende Berberinaceton übergeführt werden, welch letzteres bei 100—105° beständig ist und bei dieser Temperatur getrocknet werden kann. Um das Berberinaceton in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten, mufs man in der Wärme arbeiten und dafür sorgen, dafs die Fl. ca. 33% Aceton enthält. Da aber das Berberinaceton in acetonhaltigem W. nicht völlig unl. ist, mufs eine Korrektion (s. u.) angebracht werden. — Man fällt die Berberinlsg. mit 10—20%ig. KJ-Lsg., wäscht den Nd. mit 2%ig. KJ-Lsg. sorgfältig aus, spritzt ihn unter Anwendung der Pumpe mit einer bekannten Menge W. in einen ERLENMEYER-Kolben, erwärmt diesen ca. 10 Minuten auf 60—70°, versetzt die Fl. mit dem halben Vol. Aceton und schüttelt den Inhalt des locker verstopften Kolbens 10 Minuten lang. Darauf giebt man 10%ig. Natronlauge hinzu, schüttelt so lange, bis das gelbe Hydrojodid verschwunden ist, und die seidenglänzenden Krystalle der Acetonverb. erschienen sind, verd. die M. nach dem Erkalten mit so viel W., dafs die Fl. etwa zu $^1/_9$ aus Aceton besteht, läfst das Ganze über Nacht stehen, filtriert den Nd. im GOOCH-Tiegel ab, wäscht ihn mit W. aus und trocknet ihn bei 105°. Zu dem erhaltenen Resultat mufs pro Kubikzentimeter acetonhaltiger Mutterlauge 0,0000273 g Berberin hinzugerechnet werden. (Arch. der Pharm. **239**. 638—45. 30/10. u. 13/12. 1901. Cincinnati. Lab. von The Wm. S. Merrell Chemical Co.) DÜSTERBEHN.

Léon Meunier, *Bestimmung des Pepsins im Magensaft.* In Ggw. von Pepsin und in salzsaurer Lsg. bindet Eiweifs eine der Pepsinmenge gleichlaufende Menge HCl. Die Differenz der freien Salzsäure vor und nach Behandlung des Magensaftes

mit Eiweifs giebt daher einen Mafsstab für die vorhandene Pepsinmenge. Zu 14 ccm Magensaft giebt man 0,5 ccm reine Salzsäure und 1 g fettfreies Caseïn, schüttelt kräftig, läfst absitzen, entnimmt nach einigen Minuten je 2 ccm Fl. und bestimmt in ihnen die freie Salzsäure nach Vf.'s Schnellmethode (J. Pharm. Chim. [6] **14.**). Man läfst sodann das Gemisch 24 Stunden ruhig bei 40° C. stehen, schüttelt kräftig, filtriert und bestimmt wiederum in 2 ccm die freie Salzsäure. Für 100 ccm Magensaft fand Vf. in 50 Proben Werte von 0—400 ausgedrückt in $^1/_{100}$ mg HCl. Die Höhe der im Magensafte selbst vorhandenen Salzsäure übt auf die vom Eiweifs gebundene Menge HCl keinen Einfluſs aus. Das Pepsin scheint eine Stunde nach dem Probefrühstück (EWALD) die Höchstmenge zu erreichen und folgt dann einer Kurve, ähnlich der des Labferments (J. Pharm. Chim. [6] **12.** 457; C. **1900.** II. 1280). (J. Pharm. Chim. [6] **14.** 555—57. 15/12. 1901.) WOY.

Guglielmo Ruini, *Über den Nachweis und die klinische Bestimmung der Glucose im Harn mittels o-Nitrophenylpropiolsäure.* (Gaz. chim. ital. **31.** II. 445—51. — C. **1902.** I. 72.) ROTH.

Enrico Reale, *Über die Bestimmung von sehr kleinen Mengen Glucose im Harn und in den organischen Flüssigkeiten im allgemeinen.* Bei zuckerarmen Fll., sowie bei gewissen pathologischen Urinen erhält man bei der Filtration durch einfache Filter, ja selbst durch Asbest, trübe Filtrate infolge der äufserst feinen Verteilung des Kupferoxyduls, bezw. der B. von Kupferhydrat. Die in diesen Fällen gefundenen Analysenzahlen ergeben daher auch durchweg zu niedrige Werte. Vf. empfiehlt deshalb zu diesen Bestimmungen für derartige Ndd. undurchlässige Filter, die er in der Weise gewinnt, daſs er aschenfreie Filter mit Schwefelammonium im Trichter übergieſst u. dieses mittels verd. H_2SO_4 (1 : 2) zers. Die w. FEHLING'sche Lsg. ist auf diese Schicht von fein verteiltem Schwefel in den Poren des Filters ohne jede Wirkung, Fehlerquellen werden durch Verwendung derartiger Filter nicht geschaffen, und erhält man mit diesen S-Filtern, wenigstens nach den ersten Kubikzentimetern, stets vollkommen klare Filtrate. Man bestimmt dann in gewöhnlicher Weise durch Einäschern, Glühen, zuletzt im H-Strome, die Menge des gebildeten Cu_2S, verwandelt dieselbe mittels des Faktors 0,7987 in die entsprechende Menge Cu und ersieht aus der ALLIHN'schen Tabelle die zugehörige Menge Glucose. — Vf. teilt Parallelbestimmungen von Cu und von Glucose mit unter Verwendung gewöhnlicher Filter und zweitens der beschriebenen S-Filter. Die letzteren filtrieren zwar etwas langsamer, ergaben aber stets fast theoretische Werte, während, wenn es sich um fein verteiltes Cu_2O oder um ein Kupferhydrat handelt, die einfachen u. auch Asbestfilter nur die Hälfte dieser Werte erreichten. — Die Wirkung des Schwefels in den Filtern ist nach Ansicht des Vf.'s eine vor allem mechanische u. wohl nur in untergeordnetem Maſse eine chemische auf die betreffenden Ndd. (Gaz. chim. ital. **31.** II. 452—60. 13/12. [Sept.] 1901. Neapel. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

J. Mayrhofer, *Über die quantitative Bestimmung von Glykogen und Stärke in Wurst und Fleischwaren.* Vf.'s Verf. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3.** 141; C. **1896.** II. 70) liefert im allgemeinen genaue Ergebnisse, kann aber in der ursprünglichen Form angewendet Fehler veranlassen, wenn neben der Stärke noch Glykogen vorhanden ist. Vf. hat dann (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4.** 48; C. **97.** I. 775) zur Trennung von Stärke und Glykogen Ausschüttelung mit 50%igem Alkohol empfohlen. Die Löslichkeit des Glykogens wird hierbei aber durch Ggw. von Salzen ganz aufserordentlich beeinfluſst. Neue Verss. mit ALFA haben gezeigt, daſs durch Einw. von 49 volumprozentigem Alkohol bei 65° C. eine Trennung der beiden Stoffe mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden kann. Ist aber das Stärke-Glykogengemisch vorher mit alkoh. KOH behandelt worden, so erfordert die Trennung besondere Maſsnahmen.

Der nach der Behandlung mit alkoh. Kalilauge verbleibende Rückstand wird zwecks Entfernung der Lauge, besw. der gelösten Substanzen aus dem Fleisch mit h. Alkohol von 96 Volumprozenten durch Dekantieren ausgewaschen, wobei vorsichtig zu achten ist, dafs möglichst wenig von dem Rückstande auf das Filter gelangt. Das Filter, auf welches geringe Mengen von Stärke u. Glykogen gelangt sein können, wird mit Alkohol von 50 Volumprozenten, welchem etwa 5% Eg. zugesetzt worden sind, bis auf den Rand gefüllt, die Saugpumpe einige Zeit abgestellt und erst dann abgesaugt, wenn das Filtrat deutlich saure Rk. zeigt, und darauf das Filter mehrmals mit Alkohol von 96 Volumprozenten nachgewaschen. Der Rückstand im Becherglase wird mit wenig W., dann mit Essigsäure bis zur bleibenden sauren Rk. versetzt, Stärke und Glykogen mit überschüssigem Alkohol (96%) ausgefällt und wiederholt zur Entfernung des Kaliumacetats mit Alkohol (96%) gewaschen. Der im Becherglase nach dem Auswaschen des Acetats verbleibende Rückstand wird mit 10 ccm Alkohol (49 Volumprozente) auf dem Wasserbade auf ungefähr 80° C. erwärmt und die Fl. rasch auf den Heifswassertrichter gebracht und abgesaugt, wobei darauf zu achten ist, dafs das Filter niemals leer gesaugt wird. Ist dies gleichwohl geschehen, so wird durch Übergiefsen des Filters mit 96%igem Alkohol die gequollene Stärke flockig gemacht. Dann werden durch viermaliges Dekantieren mit 49 volumprozentigem Alkohol geringe Mengen noch im Nd. befindlichen Glykogens entfernt, die so von Glykogen befreite Stärke in wss. Kalilauge gel., filtriert und diese Lsg. nach den Angaben der Vereinbarungen Heft 1 S. 41 weiter behandelt. Die alkoh., das Glykogen enthaltenden Filtrate werden in einem Becherglase bis zur B. eines Häutchens eingedampft, das Glykogen daraus durch Zusatz von 96%igem Alkohol im Überschufs ausgefällt, auf gewogenem Filter gesammelt, der Alkohol durch Äther verdrängt, vorsichtig getrocknet und gewogen. Aus Belegsanalysen geht hervor, dafs die Methode, welche Zucker wie auch Leberstärke ausscheidet, eine annähernd quantitative Trennung der beiden Substanzen möglich macht, wenn auch ein Stärkeverlust, der bei Einhaltung der angegebenen Alkoholmengen im Mittel etwa 0,04 g beträgt, zugegeben werden mufs. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 1101—6. 15/12. [7/9.*] 1901. Mainz. Vortrag auf der zwanzigsten Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Feldafing.) Woy.

R. Sendtner, *Über Citronensäfte des Handels.* Vf. hat mehrfach als Citronensäfte bezeichnete Waren untersucht, welche lediglich 4—5%ige wss. Lsgg. von Citronensäure waren. Während die Abdampfrückstände aus wirklichen Citronensäften ähnlich dem Weinextrakt sirupös sind, besteht der Rückstand aus derartigen Säften aus grofsen, nahezu farblosen rhombischen Krystallen. Vf.'s Untersuchungsergebnisse an selbst hergestellten Citronensäften und reinen Handelssäften bestätigen diejenigen von Spaeth (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 529; C. 1901. II. 240). Besondere Kennzeichen für die Reinheit eines Citronensaftes sind Asche und deren Alkalität (2,9 bis 6 ccm n. S.), ein nicht unbeträchtlicher Gehalt an Fehling'sche Lsg. reduzierenden Bestandteilen (Zucker), besw. an einem nach Absug verbleibenden Extraktreste. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 1133—39. 15/12. [7/9.*] 1901. Vortrag auf der Zwanzigsten Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Feldafing.) Woy.

J. Freundlich, *Berechnung des Diglyceridgehaltes in Fettgemischen, welche Oxyfettsäuren enthalten.* Aus der Acetylverseifungszahl eines Fettes, seiner Verseifungszahl, sowie dem Molekulargewicht des Diglycerids, dessen Natur als bekannt vorausgesetzt wird, läfst sich der Prozentgehalt des letzteren feststellen, wenn das Fett frei von Glyceriden der Oxyfettsäuren ist. Bei Ggw. von Glyceriden der Oxyfettsäuren mufs man die Fettsäuren abscheiden und deren Acetylzahl bestimmen, um

durch Miteinbeziehung derselben in die ursprüngliche Formel den Diglyceridgehalt ermitteln zu können. Dieser Weg ist durch die notwendige zweimalige Acetylierung umständlich. Vf. entwickelt eine neue Formel:

$$D = M\frac{1683\ (100 - F) - 38\ d}{51\,612},$$

in welcher d die Ätherzahl des Fettgemisches, F die Ausbeute an Gesamtfettsäure, M das Molekulargewicht des Diglycerids, D der gesuchte Diglyceridgehalt in Prozenten ist. Sind keine löslichen Fettsäuren vorhanden, so ist F gleich der Hehner'schen Zahl. Die neue Formel gilt ebenso für die Ggw., wie die Abwesenheit der Oxyfettsäuren, mögen dieselben in ersterem Falle als Neutralfett oder in freiem Zustande vorhanden sein. (Chem.-Ztg. **25**. 1129. 14/12. 1901.) Woy.

Ernst Beckmann, *Neuerungen zur Bestimmung des Fuselgehaltes alkoholischer Flüssigkeiten.* Vf. hat seine Methode (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2**. 709; C. **99**. II. 731) weiter ausgebildet, und zwar erheblich vereinfacht. Zur Ausschüttelung des Fuselöls werden 50 ccm der des nicht mehr als 50% A. enthaltenden Fl. in einem 200 ccm Scheidetrichter mit 20 g reinem gekörnten Chlorcalcium versetzt, 10 Min. lang mit 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff, am besten durch eine Schüttelmaschine, geschüttelt, der sich klar absetzende CCl_4 in einen zweiten Scheidetrichter, der 20 bis 25 ccm W. enthält, abgelassen und noch dreimal mit je 20 ccm CCl_4 je 10 Minuten lang ausgeschüttelt. Die vereinigten CCl_4-Auszüge schüttelt man mit den 20 bis 25 ccm W. aus, dieses wiederum nach Zugabe von 10 g Chlorcalcium, zweimal mit je 40 g oder einmal mit 80 g CCl_4 5 Minuten lang.

Die bei den Ausschüttelungen erhaltene, etwas getrübte Tetrachlorkohlenstofflsg. wird mit einigen Messerspitzen entwässerten, am besten geschmolzenen Chlorcalciums durchgeschüttelt, bis sie wasserklar ist. Man filtriert sie in eine einfache Glasstöpselflasche durch ein Filter mit Glaswollebäuschchen, wäscht mit CCl_4 nach, giebt in die Flasche 3 g gepulvertes Natriumdisulfat und je 3 g Natriumnitrit, filtriert nach $^1/_2$stündigem Stehen und öfterem Umschütteln wieder durch Glaswolle ab, wäscht mehre Male mit CCl_4 nach und fügt zur Lsg. etwa 3 g gepulvertes Natriumdicarbonat. Hat die CO_2-Entw. nach gelegentlichem Umschütteln aufgehört, so wird W. bis zur Lsg. des Dicarbonats hinzugefügt und die CCl_4-Lsg. im Scheidetrichter abgetrennt.

Die Lsg. wird nun mit 10 ccm konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Male kräftig durchgeschüttelt. Sodann fügt man den gesamten Inhalt der Flasche zu etwa 100 ccm W., in dem Eisstückchen suspendiert sind, spült das Gefäfs mit etwas Eisw. nach und titriert die im ganzen 150—170 ccm betragende Fl., also bei Ggw. des CCl_4, mit Kaliumpermanganatlsg. von der Konz. 1 g auf 1000 g. Von reduzierenden Stoffen wirken nur die Aldehyde störend. Ist deren Ggw. in der alkoh. Fl. durch fuchsinschweflige S. nachgewiesen, so wird die CCl_4-Lsg. mit gepulvertem Natriumdisulfit durchgeschüttelt, mit W. bis zur Lsg. des letzteren versetzt und die wss. Schicht abgetrennt. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 1057—64. 15/12. [6/9.*] 1901. Leipzig. Vortrag auf der zwanzigsten Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Feldafing.) Woy.

Ernst Beckmann, *Zur Kenntnis des sogenannten Honigdextrins.* Für die Prüfung von rechtsdrehenden, sog. Honigdextrin enthaltenden Honigen auf Beimischungen von Stärkesirup, bezw. dessen Dextrinen hat Vf. (Z. anal. Ch. **35**. 263; C. **96**. II. 402) Methylalkohol, bezw. Methylalkohol und Barytwasser verwendet. Während Blütenhonig u. natürlicher rechtsdrehender Honig von Methylalkohol beim Erwärmen fast klar gel. werden, finden bei Ggw. der Dextrine des Stärkesirups erheblichere

Abscheidungen statt. Die zweite Probe wird so ausgeführt, daſs man 5 ccm einer wss. 20%ig. Honiglsg. mit 3 ccm 2%ig. Barytwasser u. 17 ccm Methylalkohol versetzt. Vf. hat verschiedene Dextrine u. Dextrinabbauprodd. in gleicher Weise untersucht. Es zeigte sich, daſs die Löslichkeit in Methylalkohol mit dem Fortschreiten der Hydrolysierung parallel geht. Das Honigdextrin muſs ein noch geringeres Molekulargewicht haben als PRIOR's Achroodextrin III., $2(C_{12}H_{20}O_{10}) + H_2O = 642$. Auch die Bleifällungen wachsen mit steigendem Molekulargewicht der Dextrine, sind aber nicht so gut anwendbar, als die Barytfällungen. Die Fällungen werden durch gleichzeitige Ggw. von Zucker vermindert. Das Honigdextrin scheint ein Disaccharid mit 4—6 Säureestern zu sein. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 4. 1065—69. 15/12. [6/9.*] 1901. Vortrag auf der 20. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischen Vertreter der angewandten Chemie in Feldafing.) WOY.

Möslinger, *Über die Säuren des Weines und den Säurerückgang.* Die Veröffentlichung von KUNZ (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 4. 673; C. 1901. II. 601) veranlaſst Vf. seine noch nicht völlig abgeschlossenen Unterss. über das V. und die Bestimmung der Milchsäure im Wein bekannt zu geben. Vf.'s Methode der Milchsäurebestimmung beruht auf der leichten Löslichkeit des Bariumlaktats in selbst starkem A. Folgende Arbeitsweise gab für die Praxis genügend sichere Zahlen: Aus 50 oder 100 ccm Wein wird die flüchtige S. durch Wasserdampf entfernt, die Restflüssigkeit in einer Porzellanschale mit Barytwasser gegen Lackmus neutralisiert, nach Zusatz von 5—10 ccm 10%iger Chlorbariumlsg. auf 25 ccm eingedampft, wieder mit einigen Tröpfchen Barytwasser genau neutralisiert, vorsichtig in geringen Mengen u. unter Umrühren ca. 50 ccm 95%iger A. zugesetzt, der Inhalt der Porzellanschale mit A. in ein 100 ccm-Kölbchen übergespült, aufgefüllt, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert, ein aliquoter Teil des Filtrats unter Zusatz von etwas W. in einer Platinschale verdampft, der Rückstand vorsichtig verkohlt, ohne die Asche weiſs zu brennen, was überflüssig ist, seine Alkalität mit $^1/_2$ n. Salzsäure in bekannter Weise bestimmt u. in Kubikzentimeter n. Alkalilauge ausgedrückt. 1 ccm Aschenalkalität entspricht 0,090 g Milchsäure oder, wenn diese in Weinsäure umzurechnen ist, 0,075 g Weinsäure. Besser ist es, die Mineralstoffe zu beseitigen, ehe man an die Überführung in die Bariumsalze und deren Trennung geht. Nach Verjagung der flüchtigen S. giebt man zum Rückstand 0,2—0,4 g Weinsäure, dampft bis zum dünnen Sirup ein, gieſst den Rückstand in einen mit Glasstopfen versehenen 50 ccm fassenden, graduierten Stehcylinder, spült mit wenigen Tropfen W., bis das Volum der wss. Fl. etwa 5 ccm beträgt, und darauf weiter mit kleinen Mengen von 95%ig. A. nach, immer unter Umschütteln, bis die Fl. 30 ccm beträgt, alsdann fügt man zweimal je 10 ccm Ä. hinzu, indem man jedesmal kräftig schüttelt, u. läſst absitzen, bis die Fl. völlig klar geworden, gieſst in eine Porzellanschale ab und spült mit Ä.-A. nach. Unter Zusatz von W. wird die Fl. nunmehr zunächst von Ä. u. A. durch Eindampfen befreit, aldann mit Barytwasser neutralisiert und ohne Zusatz von Chlorbarium weiter verfahren wie oben.

Das Verf. giebt 90, bestenfalls 95% der vorhandenen Milchsäure. Mit der Methode hat Vf. durch eine Reihe von Jahren B. und Gehalt der Milchsäure im Wein verfolgt und hat gefunden, daſs die Milchsäure ein zwar nicht stets, aber doch ein sehr allgemein in den Weinen verschiedenster Herkunft und Herst. auftretender, der Menge nach oft sehr wesentlicher Bestandteil ist. Sie bildet sich entweder durch die spezifische Milchsäuregärung, wobei der vorhandene Zucker in Milchsäure umgesetzt wird, u. zuckerfreies Extrakt und Säuregehalt eine Zunahme erfahren, oder sie entsteht beim Ab- oder Ausbau des Weines, namentlich des alkoholarmen Weines, aus dem Zerfall oder sonstiger Umbildung der Äpfelsäure. Kennzeichnend für diesen Vorgang ist die Abnahme des zuckerfreien Extraktes um mindestens den halben

und die Abnahme der freien Säure des Weines um mindestens den ganzen Betrag der auftretenden Milchsäure, freie S. und Milchsäure in Weinsäure ausgedrückt. Dieser Art ist die Herkunft aller Milchsäure, die in gesunden fehlerfreien, aus normaler Gärung und gesunden Trauben hervorgegangenen Weinen gefunden wird. Traubenmost, auch derjenige von grau- und sauerfaulen Trauben enthält keine merklichen Mengen von Milchsäure. Die normale und reine alkoh. Gärung, wie sie z. B. durch Reinzuchthefe in sterilisierten Mosten oder sterilisierten Gemischen von Wein und Zuckerlsg. bewirkt wird, läßt keine merklichen Mengen von Milchsäure entstehen. Als höchster Milchsäuregehalt in noch normalem Weine wurde 0,60 g in 100 ccm gefunden. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **4**. 1120—30. 15/12. [7/9.*] 1901. Neustadt a. Hardt. Vortrag auf der zwanzigsten Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Feldafing.) Woy.

W. Fresenius, *Zur richtigen Auslegung des Artikels Wein im deutschen Arzneibuch.* Die im Arzneibuch festgelegten Grenzzahlen für A. u. Zucker bei Süßweinen haben nur Geltung für solche Weine, welche als Ersatz für Xeres zur Bereitung der Vina composita verwendet werden sollen, nicht für alle Süßweine, welche in Apotheken verkauft werden dürfen. Ein Abweichen von den Grenzzahlen ist kein Grund, den Wein auch sonst zu beanstanden. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **4**. 1144—45. 15/12. [4/9.*] 1901. Vortrag auf der zwanzigsten Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Feldafing.) Woy.

W. Fresenius, *Über die Untersuchung von Portlandcement.* Vf. berichtet über neuere Verss., einen Zusatz von Hochofenschlackenmehl zu Portlandcement analytisch aufzudecken. Als bestes Mittel hat sich erwiesen, die Probe in besonders konstruierten Hahnrohren aus Messing mit einer genau auf D. 3,01 eingestellten Mischung von Jodmethylen u. Bzl. zu zentrifugieren. Sind zwei ungleich schwere Betandteile vorhanden, so befindet sich der leichtere oben auf der Fl. u. kann ausgegossen, bezw. mit Bzl. quantitativ ausgespült werden. Desgleichen kann man nach Öffnung des Hahnes den unten angesammelten schweren Anteil gewinnen. Beide lassen sich wägen, analysieren u. insbesondere auch der Sulfidschwefelbestimmung unterwerfen. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **4**. 1095—98. 15/12. [6/9.*] 1901. Wiesbaden. Vortrag auf der 20. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angew. Chemie in Feldafing.) Woy.

A. Hilger, *Über Untersuchung und Beurteilung von Safran, Pfeffer und Honig.* 1. Zur Beurteilung des Safrans. Im 2. Heft der Vereinbarungen, S. 66, wird Feminell fälschlicherweise als Griffel der Safranblüte definiert. Feminell ist vielmehr eine Bezeichnung für die Blüten von Calendula officinalis (Ringelblumen) und nicht gleichbedeutend mit den Griffeln der Safranblüte. — 2. Beobachtungen bei der Furfurolbestimmung im Pfeffer. Bei Bestimmung der Pentosane in der Pfefferfrucht benutzte Vf. früher (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 113; C. **96**. I. 1213) die Phenylhydrazinmethode. Diese Methode liefert in folgender Ausführungsweise gut übereinstimmende Ergebnisse: 5 g gepulverter Pfeffer werden mit A. u. Ä. vollkommen extrahiert, dann mit etwa 100—150 ccm Salzsäure, D. 1,06, bei 150—160° der Dest. unter allmählichem Zusatz von neuer Salzsäure, bis das Destillat 400 ccm beträgt, unterworfen. Der Destillationsapp., durch welchen während der ganzen Arbeit CO_2 geleitet wird, ist vollkommen geschlossen. Das Destillat wird nun mit Natronlauge vorsichtig unter Abkühlung u. ununterbrochenem Rühren neutralisiert, hierauf mit Essigsäure schwach angesäuert und nun die Lsg. von 2 g salzsaurem Phenylhydrazin, 3 g Natriumacetat in 20 ccm W. unter beständigem Rühren und Einleiten von CO_2 zugesetzt. Sobald das entstandene Osazon sich zusammenballt, wird dasselbe durch ein Allihn'sches Rohr filtriert u. mit 100 ccm W. nach-

gewaschen. Das im ALLIHN'schen Rohr befindliche Osazon wird in absol. A. vollkommen gel. u. diese Lsg. in einer gewogenen Platinschale bei 60—70° im Vakuum verdunstet. — 3. Zur Unters. und Beurteilung des Honigs. Vf. giebt einen kurzen u. vorläufigen Bericht über eine gröfsere Unters. von 46 Honigen. Ausführliche Mitteilungen sollen folgen. (Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 1141—43. 15/12. [7/9.*] 1901. München. Vortrag auf der 20.-Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angew. Chemie in Feldafing.) WOY.

Technische Chemie.

P. Lebeau, *Über den Zustand, in welchem das Silicium im Gufseisen und Ferrosilicium mit geringem Gehalt vorkommt.* Die Frage, in welchem Zustande das Si im Eisen und Stahl enthalten ist, ist bis jetzt noch nicht definitiv erledigt. Vf. legt dar, dafs das Si im Eisen in der Form des Silicids $SiFe_2$ enthalten ist. Es wurde zunächst festgestellt, dafs freies Si im Eisen nicht enthalten sein kann, und zwar auf Grund der Thatsache, dafs Si von HNO_3 und von Kupferkaliumchloridlsg. nicht angegriffen wird. Beim Behandeln des Eisens mit diesen Mitteln wurde niemals in den ungel. Rückständen freies Si aufgefunden. Von den bekannten Eisensiliciden Si_2Fe, SiFe und $SiFe_2$ entsteht das erste nur in Ggw. eines grofsen Überschusses von Si, und das Silicid SiFe wird von den Metallen im Sinne der Gleichung:

$$2SiFe = SiFe_2 + Si$$

zerlegt. Diese beiden Silicide können also im Eisen nicht enthalten sein. Dagegen ist das Silicid $SiFe_2$ beständig, es löst sich in schmelzendem Silber auf und kann nach dem Abkühlen durch Behandeln der Schmelze mit HNO_3 unverändert wiedergenommen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1008—10. [9/12.* 1901].) HESSE.

Paul Pollatschek, *Fortschritte der Margarinefabrikation.* (Schlufs von Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 221; C. **1901**. II. 1283.) Vf. erwähnt kurz weitere Erfindungen und Neuerungen und weist darauf hin, dafs auf dem maschinellen Gebiete der Margarinefabrikation noch viele Probleme zu lösen sind. Überhaupt sind bei dem jetzigen schlechten Stande der Margarineindustrie Betriebsvereinfachungen und -ersparnisse erstrebenswert. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 243—44. Dezember 1901.) ROTH.

Parker C. Mac Ilhiney, *Leinöl und seine Verfälschungen.* (Nach Oil Paint and Drug Reporter.) (Schlufs von Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **8**. 226; C. **1901**. II. 1283.) III. Der Prozentsatz an unverseifbaren organischen Substanzen. Zur Bestimmung des Unverseifbaren nach den verschiedenen bekannten Methoden wird es sich empfehlen, einen Teil des Öls zu benutzen, in welchem die Menge des flüchtigen Öles bereits bestimmt ist. Zur Trennung des aus Leinöl abgeschiedenen Mineralöls von Harzöl erinnert Vf. an das von ihm im J. Chem. Soc. London angegebene Verfahren, nach welchem in einem 700 ccm Kolben 50 ccm HNO_3, D. 1,2, zum Kochen erhitzt, mit 5 g des Öles versetzt, 15—20 Min. weiter unter Umschütteln erhitzt, mit 400 ccm k. W. versetzt und nach dem Erkalten mit 50 ccm PAe. durchgeschüttelt werden. Man gieſst dann die Fl. in einen Scheidetrichter, behandelt das zurückbleibende unveränderte Harz noch etwa 10 Min. mit PAe., vereinigt die PAe.-Extrakte und bestimmt die Menge des Öls. Mineralöl verliert bei dieser Behandlung etwa 10%. Harzöl kann etwas unverändertes verseifbares Harz enthalten, so dafs Differenzen zwischen dem gefundenen Unverseifbaren und der ursprünglichen Menge des Harzöles auftreten können. Ggw. von Mais-, Baumwollsamen- oder Menhadenöl kann durch die Bestimmung des Unverseifbaren

nicht nachgewiesen werden. — IV. Köttstorfer Zahl. Ein rohes Leinöl darf keine niedrigere Verseifungszahl als 187, ein gekochtes Leinöl nicht unter 186 haben; niedrigere Zahlen deuten auf die Ggw. von Mineral- oder Harzöl, Bzn. oder Terpentin hin. — V. Säurezahl. Dieselbe ist bei rohem Leinöl meist 3, bei gekochtem meist unter 5. Eine Säurezahl von mehr als 10 wird fast immer von der Ggw. von Harz herrühren. — VI. Der Prozentgehalt an unlöslichen Bromderivaten. Vf. konnte im wesentlichen die diesbezüglichen Angaben von Hehner u. Mitchel bestätigen. — VII. Der Prozentgehalt an flüchtigem Öl. Terpentinöl, sowie Bzn. erkennt man im Leinöl leicht am Geruch, indem man das Öl kurze Zeit in einem geschlossenen Gefäfs erhitzt und dasselbe dann öffnet. Zur quantitativen Bestimmung erhitzt man 300 g Öl im Paraffin- oder Luftbad bis auf 130° in einem mit Thermometer, Einlafs- und Austrittsrohr versehenen Kolben, leitet einen Strom trockenen H_2O-Dampfes durch das Öl, wobei sich im Destillat das kondensierte flüchtige Öl auf dem W. abscheidet. Zur Trennung des Bzn. vom Terpentinöl behandelt man nach Burton das Gemisch mit rauchender HNO_3, wobei nur das Terpentinöl angegriffen wird und in h. W. ll. Verbb. liefert. — VIII. Der Maumené-Test. Bei Menhaden- und vielleicht auch bei anderen Fischölen ist der Maumené-Test höher, als er im Vergleich zur Jod- oder Bromabsorptionszahl sein sollte; die übrigen Verfälschungsmittel von Leinöl geben eine geringere Temperaturerhöhung als dieses. Es ist rätlich, vor der Maumené-Probe ein Öl von allen seinen Verunreinigungen zu befreien. — IX. Livache's Test. Die Menge des vom Öl absorbierten Sauerstoffs ist ungefähr proportional der Absorption von Brom und Jod, aufser bei Fischölen. Menhadenöl zeigt sehr wenig trocknende Eigenschaften und läfst sich am besten so nach Livache unter Berücksichtigung der gefundenen Bromadditionszahl nachweisen. Bezüglich anderer Verfälschungen des Leinöls giebt die Livache-Probe keinen Anhalt. — X. Brechungsindex. Der Unterschied zwischen den Zahlen bei Leinöl und bei seinen Verfälschungen ist verhältnismäfsig klein. — XI. Die Einwirkung auf polarisiertes Licht. Eine Rechtsdrehung bei einer Leinölprobe weist auf Harzöl hin. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 246—49. Dezember 1901.) Roth.

A. A. Shukoff, *Über russische Öle und Fette.* (Schlufs von Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 229; C. **1901**. II. 1284.) Es folgt eine kurze Besprechung russischer Pflanzenöle wie Leindotter-, Hanf-, Colza-, Cottou-, Lein-, Senf-, Walnufs-, Cedernufs-, Mohn-, Oliven-, Ricinus-, Saflor- (Cartamus tinctoria), Sesam-, Sojabohnen- (Soja hispida) u. Sonnenblumenöl, von denen das letztere nach dem Leinöl das am weitesten verbreitete in Rufsland ist. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 250—51. Dezember 1901. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Fabriken A. M. Shukoff.) Roth.

Bibliographie.

Bogomoletz, J., Analytische Chemie. Handbuch für die Praxis. Teil I: Qualitative Analyse. Russisch. St. Petersburg 1901. 8. 280 SS. mit 1 Tafel u. 17 Figuren. Mark 4.

Bottazzi, P., Physiologische Chemie für Studierende und Ärzte. Deutsch von H. Boruttau. (2 Bände in 8—10 Lieferungen.) Wien 1901. gr. 8 mit Holzschnitten. — Liefg. 4: SS. VI u. 241—310 (v. Band I). Jede Liefg. Mark 2. Band I, jetzt vollständig, 316 SS. mit 12 Holzschnitten. Mark 8.

Brasch, K., Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Physiologie und Pathologie. Wiesbaden 1901. gr. 8. IV u. 202 SS. Mark 4,80.

Church, A. H., Chemistry of Painting. 3. edition. London 1901. 8. 376 pg. cloth. Mark 6,30.

Congrès international, 3., de l'Acétylène, tenu à Paris du 22 au 28 septembre 1900. Rapports, discussions, travaux et résolutions, publiés sous la direction de R. GUILBERT. Paris 1901. 8. 456 pg.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12e. Nr. 127399 vom 27/1. 1901. [30/12. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Mesonitroanthracen.* Zur glatten Überführung von *Anthracen* in *Nitroanthracen (Nitrosoanthron)* behandelt man das Anthracen in indifferenten Lösungsmitteln, wie Eg., Nitrobenzol etc., mit der äquivalenten Menge technischer Salpetersäure bei einer 40—50° nicht übersteigenden Temperatur und führt die entstehenden Zwischenprodukte entweder direkt durch Behandeln mit alkalischen Agenzien oder konzentrierter Schwefelsäure in Nitroanthracen über, oder man verwandelt die Zwischenprodd. mit konz. Salzsäure in Anthracennitrochlorid, das mit Alkalien glatt in Nitroanthracen übergeht. Durch die Anwendung äquivalenter Mengen Salpetersäure werden Oxydationswirkungen vermieden. Die Suspension von Anthracen in Eg. giebt z. B. mit 1 Mol. Salpetersäure eine gelbe Lsg., aus der sich beim Eingiefsen in viel kaltes W. das „Zwischenprod." als gelblich zähe, in organ. Lösungsmitteln ll. M. abscheidet. Das Zwischenprod. zerfällt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge zu einem lockeren Pulver von Nitroanthracen. Versetzt man die gelbe Nitrierungslsg. mit konz. Salzsäure, so scheidet sich das *Anthracennitrochlorid* als weifses, krystallinisches Pulver ab, das aus Bzl. oder Toluol in Nadeln, F. 163°, krystallisiert.

Kl. 12e. Nr. 127424 vom 29/1. 1901. [30/12. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 73089 vom 25/4. 93.; frühere Zus.-Pat. Nr. 75120 u. 122466; vergl. C. 1901. II. 380.)

Haarmann & Reimer, Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von Homologen des Jonons.* Zur Überführung der Homologen des Pseudojonons in Homologe des Jonons verwendet man zweckmäfsig an Stelle der verd. SS. (vgl. Patent 75120; Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. R. 768), konzentrierte SS.; alsdann werden nicht Gemische von Isomeren der homologen Jonone gewonnen, sondern man gelangt zu einheitlichen Prodd., welche entweder der α-Reihe oder der β-Reihe angehören, und zwar erhält man mit Hilfe von konz. Schwefelsäure wesentlich β-Verbb., mit konz. Phosphorsäure oder Ameisensäure hauptsächlich α-Verbb. Die mit konz. Phosphorsäure, Ameisensäure etc. dargestellten homologen Jonone sind nämlich bei der Aboxydation auf die Isogeronsäure (Semicarbazon, F. 198°), die mit konz. Schwefelsäure dargestellten Verbb. der β-Reihe aber auf die Geronsäure (Semicarbazon, F. 164°) zurückzuführen.

Das *Pseudomethyljonon* (aus Citral u. Methyläthylketon) giebt mit konz. Schwefelsäure *β-Methyljonon*, Kp_{20}. 140—155°, D^{20}. 0,935—0,938. Das mit Hilfe von Phosphorsäure, D. 1,75, dargestellte *α-Methyljonon* hat den Kp_{20}. 140—150°, D^{20}. 0,925 bis 0,931. Aus Citral und Methylisopropylketon entsteht *Pseudodimethyljonon*, das mit konz. SS. *Dimethyljonon*, Kp_{20}. 145—160° liefert; *α-Dimethyljonon*, Kp_{20}. 150 bis 155°, *β-Dimethyljonon*, Kp_{20}. 155—160°.

Kl. 12e. Nr. 127505 vom 19/2. 1901. [3/1. 1902].

Ichthyol-Gesellschaft Cordes Hermanni & Co., Hamburg, *Verfahren zur Trennung der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche*

Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren in schwefelreiche und schwefelärmere Verbindungen. Die SS., welche durch Einw. von Schwefelsäure auf Mineralöle, Teeröle und ähnliche KW-stoffe entstehen, z. B. die *Ichthyolsulfosäure*, geben bekanntlich mit Alkaloiden unl. Salze; in analoger Weise entstehen mit anderen organischen Basen, wie z. B. Anilin, Piperazin, Dimethylphenylpyrazolon etc. Fällungen. Neben den erwähnten unl. Salzen entstehen auch l., so daſs die Neutralisation der Sulfosäuren mit organischen Basen die Trennung der SS. in schwefelreiche, ll. Salze liefernde SS. und in schwefelärmere meist unl. Salze gebende SS. ermöglicht, ähnlich wie es in den Patentschriften 112630 (C. **1900**. II. 462) und 114393 (C. **1900**. II. 996) für die Erdalkali- und Schwermetallsalze der erwähnten Sulfosäuren beschrieben ist. Das aus sulfoniertem Seefelder Öl mit Anilin gewonnene l. Salz enthält 29,0% Anilin, 15,7% Schwefel; die entsprechende S. enthält 22,2% Schwefel. Die unl. Verb. enthält 13,5% Anilin und 14,3% Schwefel. In der Patentschrift sind noch die Salze des Piperazins und des Chinolins ausführlicher beschrieben.

Kl. 22c. Nr. 127425 vom 15/8. 99. [30/12. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung blaugrüner, beizenfärbender Farbstoffe.* Blaugrüne, vermutlich der *Oxazin*klasse angehörige Farbstoffe werden erhalten, wenn man die salzsauren Salze von *Nitrosoalkyl-m-amidophenolen* in wss. verd. mineralsaurer oder verd. essigsaurer Lsg. bei Ggw. eines geeigneten Reduktionsmittels *(Zinnchlorür* oder auch, wenn auch nicht so vorteilhaft, *Eisenoxydulsalze)* auf etwa 100° erhitzt. Die so entstehenden Farbstoffe unterscheiden sich von allen ähnlichen bisher bekannten und besonders von den aus dem *Amidoalkyl-m-amidophenol* nach MÖHLAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1066) entstehenden Farbstoffen, durch ihr charakteristisches Verhalten gegen Mineralsäuren, wobei sie mit leuchtend grüner Farbe gelöst, bezw. als lebhaft grüne Niederschläge gefällt werden. Des weiteren bilden sie mit Metallbeizen sehr beständige Lacke; sie färben chromgebeizte Wolle u. Seide in hervorragend walk- u. lichtechten Tönen an. Die Färbungen können auch auf ungebeizter Wolle mit Chromsalzen nachbehandelt werden. Auch zum Färben von chromgebeizter Baumwolle u. zum Baumwolldruck können sie, mit Chromsalzen gemischt, benutzt werden. Brauchbare Farbstoffe wurden bisher unter Anwendung von *Nitrosodimethyl-m-amidophenol*, *Nitrosodiäthyl-m-amidophenol* und *Nitrosomonoäthyl-m-amidophenol* erhalten.

Kl. 39b. Nr. 127516 vom 28/1. 1900. [27/12. 1901].

William James Cordner, London, *Verfahren zur Herstellung einer kautschukartigen Masse.* Der geronnene Milchsaft von Tabernaemontana crassa, der bisher als Füllmittel für Kautschuk verwendete *Pontianakgummi*, wird mit getrockneter, von Öl und flüchtigen Stoffen befreiter *Rhea-* oder *Chinagrasfaser* innig gemischt, das Gemenge bei erhöhter Temperatur getrocknet und sodann unter Zusatz von Schwefel oder statt dessen von Sauerstoff leicht abgebenden Stoffen, wie Manganborat, Kaliumpermanganat, bis zur Vernichtung der faserigen Struktur gewalzt u. schliefslich zur innigeren Verbindung der Bestandteile einem Dampfdruck von 3 Atm. ausgesetzt. Um dem Prod. gröfsere Steifigkeit zu verleihen, können entsprechende Zusätze, insbesondere von *Balata* zusammen mit dem Schwefel etc. verwendet werden.

Kl. 85c. Nr. 126946 vom 14/1. 1900. [2/1. 1902].

O. Kröhnke, Hamburg, *Verfahren zum Reinigen von Abwässern.* Um den durch anaerobe Bakterien unter Luftabschluſs zwecks Reinigung der Abwässer bewirkten Fäulnisprozeſs derselben zu beschleunigen, wird das in bekannter Weise mit Absorptionsmaterial gefüllte, luftdicht geschlossene Abwassergefäſs (Faulraum) vor seiner Befüllung mit dem Abwasser thunlichst von Luft befreit, und nach seiner Befüllung werden während des Fäulnisprozesses die entwickelten Gase abgesaugt.

Schluſs der Redaktion: den 30. Dezember 1901.

Von R. FRIEDLAENDER & SOHN in Berlin, NW., Carlstr. 11

sind in sauberen und vollständigen Exemplaren zu beziehen:

Annalen d. Physik u. Chemie 1790—1895. Vollständige Reihe: Journal d. Physik v. Gren, Annalen d. Physik v. Gilbert, Poggendorff, Wiedemann, mit allen Supplem.-Bdn., Beiblättern u. Registern. Gutes Exemplar, in wohlerhaltenen Einbänden. ℳ 3600.—

Annales de Chimie et de Physique. Paris. Depuis le commencement en 1789 jusqu'en 1893 incl., les 6 séries avec toutes les tables, en 341 volumes. Exemplaire complet. ℳ 2400.—

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Vollständig von Beginn an, 1868—1898 incl., mit 3 Generalregistern. Geb. u. br. Originalausgabe (kein Nachdruck). ℳ 900.—

Einzelne Bände und Serien sind ebenfalls vorräthig.

Berichte über d. Versammlgn. der Vereinig. bayerischer Vertreter der angew. Chemie, herg. v. Hilger, Kayser, List u. a. J. 1884—1892. 9 Hefte. Nürnberg u. Berlin 1884—93. gr. 8. ℳ 24.—

Bulletin de la Société Chimique et Répertoire. Paris. 1858—1893 compl. ℳ 850.—

Chemical News, ed. by W. Crookes. Vol. 1—40. 1860—79. 4. bd. ℳ 280.—

Chemical Society. Memoirs and Proceedings of the Chem. Soc. 3 vols cplte. 1841—48. London. 8. Lwdb. ℳ 170.—

— Journal and Proceedings of the Chemical Society of London for 1870—1893 incl. With Index. ℳ 320.—

Chemisches Centralblatt. 1830—1897 incl. Vollständiges Expl. ℳ 680.—

Dingler's Polytechnisches Journal. Compl. von Beginn an. Band 1—260. 1820—1885. Mit allen Tafeln und Registern. (2000 ℳ.) gebd. u. brosch. ℳ 700.—

Forschungsberichte über Lebensmittel und forense Chemie. 4 Bde. complt. 1893—97. ℳ 45.—

Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie. Bd. 1—30. 1862—91 m. 3 Reg.-Bdn. Gebd. ℳ 225.—

Gazzetta Chimica Italiana. Vol. 1—24. 1871—94. (480 ℳ.) ℳ 250.—.

Jacobsen's Chem.-techn. Repertorium. Jahrg. 1—22, m. 4 Reg. Berl. 1862 bis 1885. geb. (210 ℳ.) ℳ 80.—

Jahresbericht der reinen Chemie, von Staedel. 9 Bde. 1874—83. (112 ℳ.) ℳ 36.—

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, von Berzelius, Liebig, Kopp u. s. w. Von Beginn an: 1822—1885. 67 Bde. m. 4 Reg. geb. ℳ 680.—

Journal für praktische Chemie. Neue Folge von H. Kolbe und u. E. v. Meyer. Bd. 1—54. 1870—1896 incl. Vollständig, gleichmässig gebunden. ℳ 450.—

Liebig's Annalen der Chemie, herausg. von Liebig u. Wöhler, mit Geiger u. Liebig's Magazin. Cmplt. 1822—1898 incl. mit allen Suppl.-Bdn. u. Registern. geb. Vollständ. Exemplar, in Originaldruck. ℳ 3500.—

Liebig u. Kopp: Jahresbericht der Chemie. Jahrg. 1—40. Giessen und Braunschw. 1847—1890 m. 3 Registerbdn. Cplt. geb. u. br. ℳ 620.—

Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie. Bd. 1—42, für 1855—1896. Mit 3 Registern. Cplt. (768 ℳ.) ℳ 440.—

Zeitschrift für Chemie, Physik u. s. w. Herausg. von Erlenmeyer, Kekulé, Cantor, Fittig u. A. 14 Bde. Cplt. 1858—71 incl.. ℳ 320.—

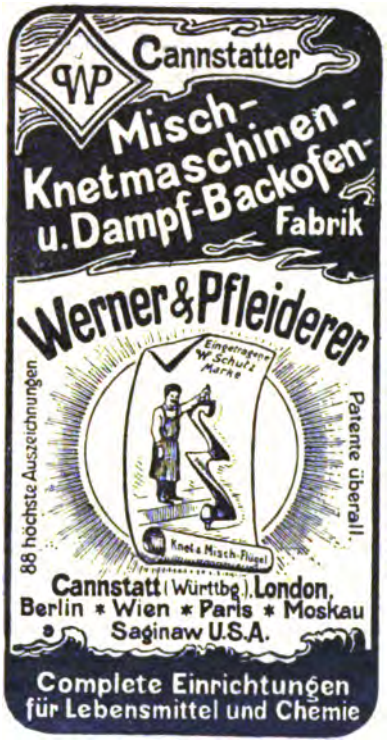
Zeitschrift f. analytische Chemie v. Fresenius. Bd. 1—30. Jahrg. 1862—1891 m. Suppl. u. Registern. geb. ℳ 225.—

Zeitschrift für angewandte Chemie v. F. Fischer. 1887—97. ℳ 110.—

Zeitschrift f. physikalische Chemie herausgegeben von Ostwald und Van't Hoff. Bd. 1—25. 1887—98. ℳ 480.—

Zeitschrift des Vereins f. Rübenzuckerindustrie v. Scheibler u. Stammer. Bd. 1—48 m. 4 Regist. 1850—1898. Cplt. (2200 ℳ.) ℳ 1200.—

Zeitschrift, Neue, für Rübenzuckerindustrie von Scheibler, enthält alle Patentschriften etc. Bd. 1—41 incl. mit Reg. 1878—99. 4, mit vielen Tafeln. (1027 ℳ.) ℳ 185.—



Der Inhaber des D. R.-P. 96 226 Verfahren zur Darstellung von „Fluoriden aus Kieselfluor — bezw. Borfluorverbindungen“ wünscht Licenzen zu vergeben. Auskunft vermittelt das Patentanwalts-Bureau C. Kesseler, Berlin NW. 7, Dorotheenstr. 32.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 8.60.

THE FINANCIAL AND COMMERCIAL BANK, LIMITED.

(FINANZ- & HANDELSBANK.)

Capital, £ 300 000 Fully Paid. Aktienkapital RM. 6 000 000 Vollbezahlt.

28, Clemens Lane, Lombard Street, LONDON, E.C.

Telegramm-Adresse: AMIRALAT, LONDON.

AN- und *VERKAUF* von *Werthpapieren* an der *LONDONER* Bö-se. *BELEIHUNG* von sämmtlichen an Londoner und Berliner Börsen kurshabenden Werthpapieren bis *95 pCt.* des Kurswerthes. Lombardzinsfuss von *4 pCt.* angef. *Kontokurrenteröffnung.* Wechseldiscontirung. *Tägliche Kursberichte. Anfragen* über alle an der Londoner Börse gehandelte Effecten werden ausführlich beantwortet.

Einrichtungen

zur

Rohglycerin- und Salzgewinnung aus Seifenunterlaugen

führt aus

J. L. C. ECKELT, Berlin N. 20, Prinzen-Allee 83.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Loschinski, Berlin.

Nr. 4.
S. 237—288.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.**

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Heller in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. S. Schiff, Ein neuer Luftgasapparat 237. — F. Mach, Eine neue Tarierwage 237. — Arthur Michael, Über einige Laboratoriumsapparate 238. — Walther Burstyn, Vakuumvorlage zur Destillation kleiner Substanzmengen 238.

Allgemeine und physikalische Chemie. Alexandre de Hemptinne, Elektrische Leitfähigkeit der Flamme etc. 239. — G. Ciamician, Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride nach Prof. Oddo 239. — C. Engler und Lothar Wöhler, Pseudokatalytische Sauerstoffübertragung 239. — Paul Hellström, Entstehung der Elemente 241. — Theodor Paul, Die Bedeutung der Ionentheorie etc. 242. — A. Schweitzer, Ein neuer Vorlesungsversuch zur Demonstration des osmotischen Druckes 242.

Anorganische Chemie. A. Gutbier, Zur Kenntnis der Tellursäure 243. — Adolf Eckstädt, Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff 243. — Le Roy W. Mac Cay, Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure 244. — Dewar, Fester Wasserstoff 245. — Eduard von Berg, Über Phosphate des Rubidiums und Cäsiums 246. — Edgar Stansfield, Darstellung von Barium 247. — Guntz, Über das metallische Strontium etc. 247. — P. Pfeiffer, Über Chromiake 248. — Paul Rohland, Über das Chromichlorid 249. — P. Pfeiffer, Neue Darstellungsmethode für Dirhodanatochromsalze 250. — T. Klobb, Beitrag zum Studium der Luteokobaltiaksalze 250. — F. Mawrow, Phosphormolybdänverbb. 251. — G. Bailhache, Über die Mehrzahl der blauen Molybdänoxyde 251.

Organische Chemie. L. Bouveault u. A. Wahl, Einwirkung verdünnter Mineralsäuren etc. 251. — M. Scholtz, Neues Oxydationsprodukt der Harnsäure 251. — J. Tscherniac, Zur Kenntnis der Chlorimide 252. — E. Börnstein, Über einen besonderen Fall von sterischer Hinderung 252. — F. Kehrmann, Über Asthioniumverbb. 253. — Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux, Einwirkung der Salpetersäure etc. 254; Über einige Derivate des p-Toluolsulfochlorids etc. 254. — Alexander Arbusoff, Über das Allylmethylphenylcarbinol 254. — Constantin Talieff, Allylmethylbutylcarbinole etc. 254. — Fr. Fichter und Otto Merckens, α-Phenylglutarsäure etc. 254. — G. Darzens und P. Armingeat, Anwendung des Natriumsalicylats etc. 255. — A. Bonanni, Borneol- und

Mentholglucuronsäure 255. — H. von Soden u. K. Henle, Über algerisches Rautenöl 256. — Marcel Descudé, Über das Methylenchlorbenzoat etc. 256. — R. Gnehm und Ed. A. Rübel, Über Derivate des p Tolyl-α-naphtylamins 256. — A. Kötz und Otto Sevin, Zur Kenntnis mehrgliedriger heterocyklischer Verbb. 258. — J. Troeger, Über Amidolophine 260. — O. Fischer u. M. Rigaud, Über Benzimidazole 261. — P. Walden, Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs 263. — P. Pfeiffer, Eisenchlorürpyridin 264. — W. O. Emery, Über Derivate des Pyrimidins 264. — S. Ruhemann, Über den Dioxycinchomeronsäureester 265. — J. Gadamer, Beziehungen des Canadins zum Berberin 265; Über Tropinsäuren etc. 266; Über Hyoscin etc. 266. — Hermann Kunz-Krause, Zur Frage der spontanen Umwandlung des Atroscin-Hesse in l-Skopolamin-Schmidt 267. — Emil Fischer und Georg Roeder, Nachtrag zu der Mitteilung: Synthese des Uracils, Thymins und Phenyluracils 267. — Bernhard Schöndorff, Die Entstehung von Glykogen aus Eiweifs. Eine Erwiderung an Max Cremer 267. — Virgilio Ducceschi, Zur Kenntnis der aromatischen Gruppe im Eiweifsmolekül 267. — K. Spiro, Die aromatische Gruppe des Leims 268.

Physiologische Chemie. Arthur Lobeck, Bestandteile der Kosoblüten 268. — E. Schulze, Können Leucin und Tyrosin den Pflanzen als Nährstoffe dienen? 270. — E. Pflüger, Fortgesetzte Unterss. über die in wasserlöslicher Form sich vollziehende Resorption der Fette 270. — Gustav Embden u. Karl Glässner, Über den Ort der Ätherschwefelsäurebildung im Tierkörper 271. — Karl Glässner, Umwandlung der Albumosen etc. 271.

Gärungschemie und Bakteriologie. A. Wróblewski, B. Bednarski und M. Wojczyński, Zur Kenntnis der Einwirkung der Enzyme aufeinander 272. — H. Hayashi, Weitere Forschungen über die chemische Natur des Tetanustoxins 272. — Th. Paul und O. Sarwey, Experimentalunterss. über Händedesinfektion 273. — Ernst P. Pick, Zur Kenntnis der Immunkörper 273. 274. — P. Neumann, Bakterien der Wurzelknöllchen der Leguminosen 274; Vorkommen von stickstoffassimilierenden Bakterien im Ackerboden 275.

Agrikulturchemie. H. Puchner, Vergleich der Resultate verschiedener mechanischer Bodenanalysen 275. — Dimitry Prianischnikow, Relativer Wert von verschiedenen Phosphaten 276. — Jules Joffre, Der Düngewert des Stickstoffs etc. 276. — Walter F. Sutherst, Der Einfluſs der Düngung etc. 277. — O. Kellner, Verwertung des Kleberproteïns etc. 277. — R. W. Tufusing, Aufbewahren von Futterkuchen 277. — Th. Dietrich, Getrocknete Biertreber 278; Getrocknete Brennereitreber 278.

Mineralogische und geologische Chemie. C. Riva, Die Feldspäte des Granitits etc. 278. — A. Grammann, Über die Andalusitvorkommnisse im rhätischen Flüela- und Scalettagebiet etc. 278. — C. Rimatori, Analytische Daten über einige Vorkommen von Mangan in Sardinien 279. — H. N. Stokes, Über Pyrit etc. 279. — G. Chr. Hoffmann, Neue Mineralvorkommnisse in Canada 279. — J. H. van't Hoff u. F. Weigert, Unterss. über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staſsfurter Salzlagers 280. — A. von Kalecsinsky, Über die ungarischen warmen und heifsen Kochsalzseen als natürliche Wärmeakkumulatoren, sowie über die Herstellung von warmen Salzseen etc. 281. — N. Passerini, Über den Schlammregen in Florenz etc. 281. — G. Linck, Der Meteorit von Meuselbach i. Th. 282.

Technische Chemie. R. Knietsch, Über die Schwefelsäure etc. 282. — F. Pollak, Die substantiven Schwefelfarbstoffe 285.

Bibliographie 286. — **Patente** 286.

Namenregister.

Arbusoff, A. 254.
Armingeat, P. 255.
Bailhache, G. 251.
Bednarski, B. 272.
Berg, E. v. 246.
Börnstein, E. 252.
Bonanni, A. 255.
Bouveault, L. 251.
Burstyn, W. 238.
Ciamician, G. 239.
Crépieux, P. 254.
Darzens, G. 255.
Descudé, M. 256.
Dewar 245.
Dietrich, T. 278.
Ducceschi, V. 267.
Eckstädt, A. 243.
Embden, G. 271.
Emery, W. O. 264.
Engler, C. 239.
Fichter, F. 254.
Fischer, E. 267.
Fischer, O. 261.
Gadamer, J. 265. 266.
Glässner, K. 271.
Gnehm, R. 256.
Grammann, A. 278.
Guntz 247.
Gutbier, A. 243.
Hayashi, H. 272.
Hellström, P. 241.
Hemptinne, A. de 239.
Henle, K. 256.
Hoff, J. H. van't 280.
Hoffmann, G. C. 279.
Joffre, J. 276.
Kalecsinsky, A. v. 281.
Kehrmann, F. 253.
Kellner, O. 277.
Klobb, T. 250.
Knietsch, R. 282.
Kötz, A. 258.
Kunz-Krause, H. 267.
Linck, G. 282.
Lobeck, A. 268.
Mac Cay, Le Roy W. 244.
Mach, F. 237.
Mawrow, F. 251.
Merckens, O. 254.
Michael, A. 238.
Neumann, P. 274. 275.
Paal, C. 246.
Passerini, N. 281.
Paul, T. 242. 273.
Pfeiffer, P. 248. 250. 264.
Pflüger, E. 270.
Pick, E. P. 273. 274.
Pollak, F. 285.
Prianischnikow, D. 276.
Puchner, H. 275.
Reverdin, F. 254.
Rigaud, M. 261.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. Nr. 4. 22. Januar.

Apparate.

S. Schiff, *Ein neuer Luftgasapparat.* Allen Laboratorien und Fabriken, die keine Gasanstalt zur Verfügung haben, empfiehlt Vf. zur Darst. von Leucht- und Heizgas den von der Firma Gebr. Michel, Frankfurt a. M., in den Handel gebrachten, durch Patent geschützten *Kieselguhrgasapparat*, bei dem durch eine ruhende oder bewegte Schicht von mit Benzin getränkter, präparierter Kieselguhr ein Luftstrom gesaugt wird. Das grofse Aufsaugungsvermögen der Kieselguhr verhindert ein Mitfortreifsen von Benzintröpfchen. Der App. besteht aus einem durch fallendes Gewicht bewegten Ventilator, der einen Luftkessel voll Luft pumpt und dann selbstthätig ausgeschaltet wird. Die Luft durchströmt einen Carburator, dessen Kieselguhrfüllung durch ein besonders konstruiertes, explosionssicheres, mit Benzin gefülltes Gefäfs, aus dem kein Benzin entnommen werden kann, und der, auf den App. gesetzt, erst durch diesen geöffnet wird, mit dem Carburierungsmittel getränkt wird. Das Gas wird bei dieer Einrichtung erst im Moment des Verbrauches erzeugt. Das Gas (D. 1,14) ist gefahrloser wie Leuchtas, da die Grenze, bei der das Gemisch noch explosionsfähig ist, weit überschritten ist. Der Heizwert beträgt nach Unterss. von Becker 3000 cal und kann durch Zusatz von etwas Benzol zum Benzin auf 4000 cal erhöht werden. Die Leuchtkraft beträgt bei einem Konsum von 200 l 75 H-K. Nach einem Vergleich der Leuchtkraft und der Kosten anderer Beleuchtungsarten stellt sich das Kieselguhrgas (1 kg Benzin 32 Pf) als das billigste von allen. Die Anlagekosten sind gering. (Chem.-Ztg. 25. 1139—40. 18/12. 1901.) Mach.

F. Mach, *Eine neue Tarierwage.* Das in Fig. 16 abgebildete Instrument, das in erster Linie den Zweck haben soll, die Substanzeinwage für Massenanalysen zu erleichtern und zu beschleunigen, ist eine Art umgekehrter Dezimalwage. Am kurzen (hinteren) Arm des Wagebalkens hängt die Gewichtsschale, am langen Arm die zur Aufnahme der Substanz, bezw. des damit zu füllenden Schiffchens etc. dienende Wägeschale. Für die Fälle, in denen die Substanz immer in demselben Schiffchen abgewogen werden kann, hat sich die oben in der Gewichtsschale hängende Tarierkapsel als zweckmäfsig erwiesen, die dem Nettogewicht des Schiffchens das Gleichgewicht zu halten hat und durch Füllung mit Schrotkügelchen oder dergl. auszutarieren ist. Wird bei der eigentlichen Wägung die hintere Schale durch Gewichte belastet, so legen sich zapfenförmige, in der Richtung der Schneide angebrachte Verlängerungen ihres Gehänges auf Fortsätze des Balkenträgers und die Schale lastet erst dann wieder auf dem Wagebalken, wenn die vordere Schale Übergewicht besitzt, wozu, da der Balken im Verhältnis 1 : 10 geteilt ist, etwas mehr als $^1/_{10}$ des auf der Gewichtsschale ruhenden Gewichts nötig ist. Pendelschwingungen der Schalen werden durch unter ihnen angebrachte, in tiefster Lage gerade berührende Beruhigungsfedern aufgehoben. Hierdurch erübrigt sich eine Arretiervorrichtung, man hat daher zum Einfüllen, bezw. Auswägen der Substanz beide Hände frei und vermag infolgedessen wesentlich schneller zu wägen. Plötzliches Entlasten oder Belasten ist belanglos. Die sehr schnell schwingende Wage besitzt grofse Empfindlichkeit, ist leicht zu

reinigen und sehr widerstandsfähig gegen Laboratoriumseinflüsse. Die Einrichtungen der Wage, die auch in seitlicher Anordnung gebaut wird, sind gesetzlich geschützt und ihre alleinige Anfertigung ist der Firma W. Spoerhase vorm. C. Staudinger & Co. in Gießen übertragen. (Chem.-Ztg. **25**. 1139. 18/12. 1901. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) Mach.

Arthur Michael, *Über einige Laboratoriumsapparate.* Die *Kühlerretorte* (Fig. 17) dient zum Erhitzen ätzender Chemikalien, welche mit angreifbarem Material nicht in

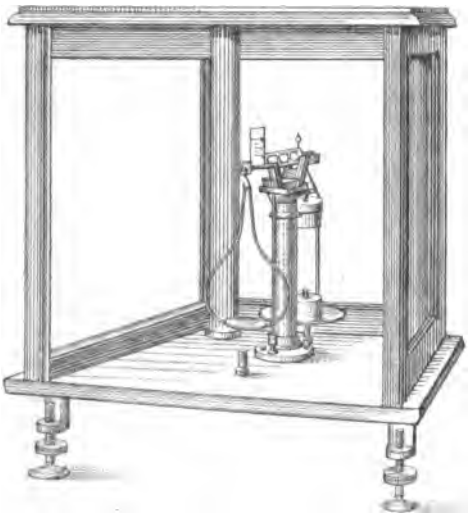


Fig. 16.

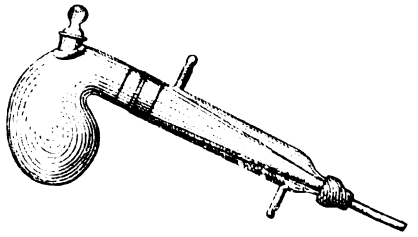


Fig. 17.

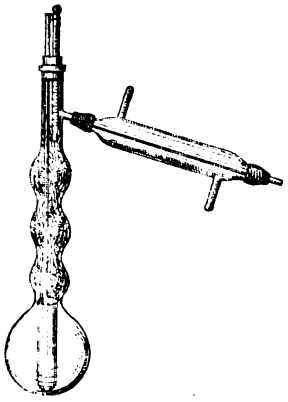


Fig. 18.

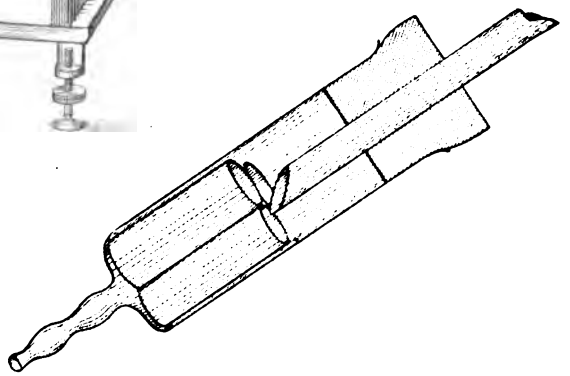


Fig. 19.

Berührung kommen sollen. — Vf. hat schon früher (Amer. Chem. J. **9**. 122) eine Verb. von Hempel'scher Säule mit einem *Fraktionierkolben* empfohlen und modifiziert diesen App. jetzt wie Fig. 18 zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4058—60. 7/12. [19/11.] 1901. Tuft's College. Mass. V. St. A.) Fromm.

Walther Burstyn, *Vakuumvorlage zur Destillation kleiner Substanzmengen.* Nebenstehend abgebildete Vorlage (Fig. 19), welche von Karl Woytaček, Wien IX, Frankgasse 6, hergestellt wird, hat gegenüber den gebräuchlichen Vakuumvorlagen die Vorzüge, das Hängenbleiben von Fl. auf dem Wege vom Kühlrohr zum Auffangkolben zu vermeiden und nur einen Kautschukstopfen zu benötigen. Die in

der Vorlage liegenden Glashülsen werden durch einen umgelegten Kautschukring befestigt. Zur Abdichtung von Kautschukstopfen empfiehlt Vf. konz. reines Glycerin. (Österr. Chemiker-Ztg. 4. 563. 15/12. 1901. Wien. II. chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alexandre de Hemptinne, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase.* (Vgl. Z. physik. Ch. 12. 244; C. 93. II. 931.) Unter Benutzung eines Galvanometers statt des früher angewandten Elektrometers stellte der Vf. fest, daſs eine Leitfähigkeit im Moment der Explosion nur bei Wasserstoff-Sauerstoffgemischen, nicht aber bei Gemischen aus Chlor und Wasserstoff oder Kohlenoxyd und Sauerstoff eintritt. Die Leitfähigkeit ist unipolar; ein meſsbarer Übergang der Elektrizität findet nur statt, wenn eine Elektrode von groſser Oberfläche mit dem positiven Pol verbunden ist. Die Stromstärke wächst etwas langsamer als die angelegte Spannung. Das Material der Elektroden ist ohne Einfluſs. Es scheint, daſs nur das flüssige W. die Leitfähigkeit bedingt, da alle Umstände, welche die Kondensation des Wasserdampfes begünstigen, auch die Leitfähigkeit vermehren. (Z. physik. Ch. 39. 345—52. 13/12. 1901.) BODLÄNDER.

G. Ciamician, *Über die Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride nach Prof. Oddo.* ODDO hat die Erhöhung des Kp. von Lagg. von Phosphoroxychlorid, Phosphoroxybromid, Phosphorsulfochlorid, Schwefelchlorür, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Chromylchlorid in Ä., CS_2, Chlf., Bzl. und CCl_4 untersucht. Während dieselben Stoffe in Benzol nach der kryoskopischen Methode das normale Molekulargewicht geben, sollen sie nach der ebullioskopischen Methode polymerisiert sein. Der Vf. hat gezeigt, daſs dieses Resultat dadurch verursacht ist, daſs die gelösten Substanzen flüchtig sind. Das Verhältnis zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff in der Fl. und dem Dampf wurde für die Lagg. von Phosphoroxychlorid in Bzl. bestimmt. Korrigiert man danach die erhaltenen Werte der Siedepunktserhöhung, so ergiebt sich n. Molekulargewicht des Phosphoroxychlorids auch beim Kp. des Bzl. Der Vf. hält dieses Resultat auf Grund wiederholter Verss. auch nach der neueren Veröffentlichung von ODDO (Gaz. chim. ital. 31. II. 222; C. 1901. II. 1194) aufrecht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10. II. 221—26. 22/12. 1901.) BODLÄNDER.

C. Engler u. Lothar Wöhler, *Pseudokatalytische Sauerstoffübertragung.* Unter dieser Bezeichnung fassen die Verfasser (vergl. J. WAGNER, Z. physik. Ch. 28. 33; C. 99. I. 584) solche katalytische Oxydationsvorgänge mit Sauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln zusammen, bei denen der als Katalysator thätige Autoxydator (*A*) infolge der Unbeständigkeit des entstandenen Oxyds unter Abgabe des Sauerstoffs an den Acceptor (*B*) wieder regeneriert wird. Der schematische Ausdruck dieser Art der Sauerstoffaktivierung ist: $AO_2 + 2B = A + 2BO$, oder bei stufenweiser Reaktion: $AO_2 + B = AO + BO$; $AO + B = A + BO$. Von Sauerstoffüberträgern dieser Art lassen sich drei Gruppen unterscheiden: 1. Die Edel- und Halbedelmetalle und deren als Zwischenprod. entstehende Oxyde. 2. Die Oxyde u. Salze solcher Elemente (Metalle), die durch leichte Änderung der Valenz zur Anlagerung von Sauerstoffmolekülen disponiert sind. 3. Die Oxydationsfermente des tierischen u. pflanzlichen Organismus. Die hier skizzierten Ansichten übertragen die Vff. auf die Rkk. der Knallgasb. u. der Hydroperoxydzersetzung. — Auſser den schon bekannten Erscheinungen führen die Vff. noch die folgenden Beobachtungen an, welche für die Annahme sprechen, daſs sich aus fein verteiltem Platin und Sauerstoff. resp. Oxydationsmitteln eine Sauerstoffverbindung des Platins bildet. 1. Platinschwarz bläut

neutrale Jodkaliumstärke sehr stark in s. Lsg. Diese Erscheinung wird durch Erhitzen des Platinschwarz auf 260° in einer Atmosphäre von CO_2 oder durch Waschen mit h. W. nicht geschwächt, dagegen vernichtet längeres Kochen mit W. die Wirkung auf neutrales KJ (die Rk. mit s. KJ bleibt unverändert). Platinschwamm zeigt die Rk. sehr schwach oder gar nicht. 2. Platinschwarz ist in verd. Salzsäure bei Luftabschluſs l. Die Löslichkeit entspricht der Stärke der Jodkaliumrk. u. der katalytischen Wirksamkeit. Zwei Verss. mit oxydiertem Platinschwarz ergaben ein Verhältnis von Sauerstoff zu dem in HCl l. Pt, welches der Zus. PtO entspricht. 3. Der groſse Einfluſs der Verteilung auf die katalytische Wirksamkeit äuſsert sich in einer entsprechenden Veränderung der Geschwindigkeit der Oxydation; für die Erhöhung der Geschwindigkeit der Oxydation bei fein verteiltem Platin kommt die Wirkung der Temperatursteigerung infolge der Verlangsamung des Ausgleichs der Reaktionswärme hinzu. — Die Oxydation des Platins kann erfolgreicher durch Abrauchen mit Salpetersäure (D. 1,52) bewirkt werden. 4. Platinschwarz amalgamiert sich zum Unterschied von Schwamm schwer. 5. Die langsame Reduktion des Platinmohrs durch Wasserstoffperoxyd in der Kälte und die vollständige beim Kochen entspricht dem Verhalten gegen andere Edeloxyde. 6. Platinmohr ist bei Luftabschluſs Oxydationsmittel für As_2O_3. Mit dieser Bethätigung als Oxydationsmittel verliert der Mohr die äuſserlichen Merkmale. 7. Alkohol, Ä., Stärke und andere organische Stoffe sind in der Wärme Reduktionsmittel für Platinmohr, der damit seine Wirkung auf KJ verliert. Diese Beobachtungen sprechen für die Richtigkeit der schon von DE LA RIVE (POGG. Ann. **46**. 490) vertretenen Annahme, daſs Sauerstoff von Platin chemisch gebunden wird, und bilden damit ein Argument für die von demselben Forscher und später von BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 834) und TRAUBE vertretene Ansicht, daſs die katalytische Wirkung des Platins bei der Verbrennung des Wasserstoffs in einer abwechselnden Oxydation und Reduktion des gebildeten Oxyds bestehe. Die dagegen von E. v. MEYER (J. pr. Chem. [2] **14**. 124) erhobenen Einwände können nach den Verss. der Vff., die im einzelnen später beschrieben werden sollen, als unbegründet angesehen werden, da die von ersterem in der Wirksamkeit von Platinmohr + Sauerstoff, resp. Platinoxydul auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff gefundenen Unterschiede im Sinne einer Bevorzugung des Kohlenoxyds durch Platinmohr gegenüber Wasserstoff vermutlich auf eine durch Verdünnen des Mohrs mit Kohle u. durch zu hohes Erhitzen der Kohlemohrkugel herbeigeführte Verlangsamung der Rk. zurückzuführen sind. — Die verschiedenen Erscheinungen, die die erwähnte Erklärung der Platinkatalyse begründen, können nicht auszugsweise mitgeteilt werden.

Über die Natur der Sauerstoffverb. des Pt äuſsern sich die Vff. in dem Sinne, daſs zwar weitgehende Analogien in dem Verhalten von Platinoxydul, resp. -oxydulhydrat und Platinmohr + Sauerstoff bestehen, daſs aber dennoch die stärkere Wirksamkeit des Platinmohrs zu der Annahme führt, daſs bei der Katalyse eine noch stärker oxydierende Verb. als Platinoxydul entsteht, und zwar vermutlich ein Peroxydhydrat PtO_2H_2 oder $Pt_2O_3H_2$. Von diesem Standpunkte erörtern die Vff. das von BREDIG beobachtete Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit bei der Katalyse des Hydroperoxyds durch Platinsol, das von EULER und den Vff. angegebene Ausbleiben der Katalyse beim Fehlen kleiner Mengen Platinsauerstoff zu Beginn der Rk. u. die von BREDIG gefundene Schwächung der Katalyse durch Vorwärmen des Platinsols. Ferner werden die Angaben von BREDIG über die Giftwirkung gewisser Stoffe (namentlich Reduktionsmittel) auf chemische Veränderung des Pt zurückgeführt. — Für die Berechtigung der Annahme, daſs sich bei der Hydroperoxydkatalyse intermediär Platinperoxyd bildet, spricht die mehrfach beobachtete Aktivierung des Hydroperoxydsauerstoffs durch Blutkörperchen u. Platinmohr. Für die Löslichkeit des Goldes in KCN bei Zutritt von Luft ist anscheinend die B. von Goldperoxyd von wesentlicher

Bedeutung. Die Vff. formulieren den Vorgang etwas abweichend von BODLÄNDER (Z. f. angew. Ch. **1896**. 584) in der folgenden Weise:

$$Au_2O_3 + 4KCN = 2KAu(CN)_2 + K_2O_2.$$

Auch die Einw. von Hg + O auf KJ, $(C_6H_5)_2NH$ und gewisse Pflanzenfarben hängt vermutlich mit der B. eines Peroxyds zusammen.

Zu den in zweiter Linie genannten Pseudokatalysatoren gehören gewisse Oxyde und Salze von Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Hg und die weniger wirksamen Oxyde von Ti, Zr, Ce, Th, Sn und Mo, ferner P, C und NO. Bei den in diesen Fällen stattfindenden Umsetzungen spielt ebenfalls die B. von Peroxyden eine wichtige Rolle, wie sich aus zahlreichen Beobachtungen ergiebt. Nicht minder trifft dies für die an dritter Stelle genannten Fermente zu. Die Vff. sind mit Verss. mit Halbedelmetallen zur Begründung der Peroxydtheorie beschäftigt. Für die Pseudokatalysatoren der zweiten Klasse ist besonders durch die Verss. von MANCHOT und WILHELMS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2479; C. **1901**. I. 909), die den Vff. bei Fertigstellung der Abhandlung nicht bekannt waren, eine Stütze ihrer Ansicht erbracht. (Z. anorg. Ch. **29**. 1—21. 14/12. 1901. Karlsruhe. Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

Paul Hellström, *Über die Entstehung der Elemente.* Einige stereochemische Gesichtspunkte zur Beurteilung der Frage von der Einheit der Materie. — Von den wichtigsten Eigenschaften der Materie, der Ausdehnung und Schwere, ist für die Beurteilung der chemischen Erscheinungen nur die letztere in Betracht gezogen worden, dagegen nicht der Einfluſs, den die Form der Materie auf die Attraktion und ihre Wirkungsweise ausübt. Der Einfluſs der Form wird namentlich bei kurzen Entfernungen der attrahierenden Körper hervortreten, wie dies aus dem Vergleich der Wirkung eines Würfels und einer Kugel von gleicher Masse auf einen dritten Gegenstand hervorgeht. In der gesetzmäſsigen Beschaffenheit krystallinischer Stoffe sieht der Vf. ein Argument für die Annahme, daſs die Atome, aus denen chemisch reine Stoffe bestehen, andere geometrische Gebilde als kugelförmige sind. In der polyëdrischen Form und in der verschiedenen Wirkungsweise der Attraktion in den Ecken, Kanten und Seiten liegt eine den wirklichen Verhältnissen entsprechende Beschränkung der Möglichkeit zur B. krystallinischer Verbb. Zu derselben Auffassung führt die Betrachtung der chemischen Erscheinungen. Den der Materie beigelegten Eigenschaften der Schwere und der Ausdehnung entsprechen bei den chemischen Atomen das Atomgewicht und die Atomigkeit (Affinität). Für die verschiedenen Atomgewichte kann man annehmen, daſs die Materie Atome von verschiedener Gröſse gebildet hat, oder daſs die Atome bei gleicher Gröſse und Form aus verschiedener Materie bestehen. Die Atomigkeit erklärt sich auf Grund der polyëdrischen Beschaffenheit der Atome in der Weise, daſs die Zahl der Atome, die eine Verb. eingehen, mit der Zahl der Ecken, resp. Kanten der polyëdrischen Atome in Zusammenhang steht, da zwischen den räumlich näheren Ecken und Kanten die Attraktion stärker ist. Diese Annahme führt der Vf. weiter aus zur Erklärung der wechselnden Atomigkeit bei einem Element, sowie der gröſseren Beständigkeit der Verbb. eines Elements mit der kleinsten Valenzzahl.

Eine weitere Beziehung der polyëdrischen Beschaffenheit der Atome ergiebt sich zu den Regelmäſsigkeiten, die im periodischen System ihren Ausdruck finden, insofern den sieben vollständigen Gruppen des letzteren sieben verschiedene Formen des holoëdrisch regelmäſsigen Krystallsystems entsprechen. Mit Bezug auf die Ansichten des Vf.'s über die Entstehung der Elemente aus Grundatomen, sowie über die Zurückführung der als Licht, Wärme, resp. Elektrizität bezeichneten Ätherschwingungen auf solche von Atomen verschiedener Gröſse, Form u. gegenseitiger Lage muſs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Vf. giebt ferner eine Tabelle über die den

Atomen der typischen Elemente der einzelnen Gruppen des periodischen Systems zukommende Gestalt an, nach welcher die Atome der Elemente mit der kleinsten Anzahl Valenzen die einfachere Form haben. Den Elementen der achten Gruppe kommt ein wechselndes Verhältnis der Parameter zu. Der Vf. stellt die vollständige Entw. der Atomstereometrie als ein notwendiges Erfordernis für die Aufstellung einer exakten Atomgewichtstabelle hin. (Z. anorg. Ch. **29**. 95—106. 14/12. 1901. Lulea. Landwirtsch. Versuchsstation.) BÖTTGER.

Theodor Paul, *Die Bedeutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie.* Vortrag gehalten in der Gesamtsitzung der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg. Vf. bespricht die Bedeutung der Theorie der Lagg. im Verein mit der Lehre von der elektrolytischen Dissociation der gel. Salze für die Bestimmung des Salzgehaltes des Blutes und der Milch, für die Ermittelung der Acidität des Magensaftes und der Alkaleszenz des Blutes, für das Verständnis der Löslichkeitsabnahme schwerl. Salze (Natriumbiurat) unter gewissen pathologischen Bedingungen, für die Auffassung der Desinfektion und für die chemische Physiologie im allgemeinen. ([25/9.* 1901.] Tübingen. Verlag von FRANZ PIETZKER. — Sep. v. Vf.) BURIAN.

A. Schweitzer, *Ein neuer Vorlesungsversuch zur Demonstration des osmotischen Druckes.* Vf. hat den von C. BROWN (Proc. Roy. Soc. Edinb. **22**. 439; C. **1900**. I. 1192) beschriebenen osmotischen Vers. folgendermafsen abgeändert, wodurch er eine raschere, während einer Demonstration zu beobachtende Wirkung erzielt.

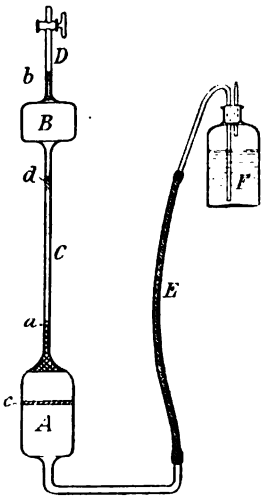


Fig. 20.

Das Gefäfs *A* (Fig. 20) ist 7 cm weit u. 10 cm hoch und nach oben in eine dickwandige, 3 cm weite und 30—40 cm lange Glasröhre verlängert. Diese ist oben mit einem zweiten Glasgefäfs *B* von 7 cm Weite und 6 cm Höhe, und letzteres oben mit einem kurzen Hahnrohr *D* verbunden. Nach unten steht *A* mit der Flasche *F* in Verbindung, deren Einrichtung sich aus der Figur ergiebt.

Vor dem Versuche wird *A* ganz und *F* halb mit einer konz. Lsg. von Calciumnitrat in mit Phenol gesättigtem W. gefüllt. Hierauf trägt man auf diese Lsg. durch das Gefäfs *B* ca. 5 ccm mit Wasser gesättigtes Phenol auf, über dieses schichtet man mit Phenol gesättigtes W., bis das Gefäfs *B* fast voll ist, und endlich giebt man auf das W. noch eine dünne Schicht irgend eines dunklen Öles. Das Phenol färbt man zur deutlicheren Sichtbarkeit mit einem Farbstoff (z. B. Eosin); die dunkle Ölschicht dient nur zur sichtbaren Markierung der Oberfläche des W.

Nun wird die Flasche *F* so gestellt, dafs das Phenol in einem feinen Faden von unten auf einige Zentimeter in die Kapillare *C* (z. B. bis Marke *a*) u. die Ölschicht in die Kapillare *D* (z. B. bis Marke *b*) hineinragt, sodann wird der Glashahn geschlossen. Der App. ist nun zu dem Versuche vorbereitet und kann so längere Zeit aufbewahrt werden, da durch die mehrere Zentimeter dicke Phenolschicht ein Diffundieren des W. zur Lsg. nur äufserst langsam vor sich geht.

Um den Versuch nun selbst vorzunehmen, markiert man zunächst die Stellungen *a* und *b*, öffnet den Hahn *D* und senkt sodann die Flasche *F* langsam und vorsichtig so weit, bis die Phenolschicht sich ca. in der Mitte des Gefäfses *A* bei der Marke *c*

befindet. Die Schicht muſs bei dieser Stellung noch eine Dicke von mindestens $1^1/_2$ mm haben, da sie sonst leicht Löcher bekommt. Man läſst nun die ganze Vorrichtung einige Minuten (2—3) so stehen. Da die Phenolschicht dünn und der Querschnitt groſs ist, so wird ein verhältnismäſsig groſses Volum von W. in die Lsg. eintreten, um nun diese Volumverminderung sichtbar zu machen, hebt man das Gefäſs *F* so weit, bis die Ölschicht wieder die Marke *b* erreicht. Die Phenolschicht wird sodann um viele Zentimeter über der Marke *a* stehen (z. B. bei der Marke *d*). Die Höhendifferenz *a d* giebt sodann ein Maſs für die Volumverminderung des W. und somit ein Bild der Wirkung des osmotischen Druckes.

Vf. hat bei vielen Verss. bereits in 5 Minuten (die Zeit zum Senken und Heben der Phenolschicht mitgerechnet) stets eine Höhendifferenz von 30—40 cm erhalten. (Z. physik.-chem. Unterr. **14**. 222—24. Zürich. Polytechnikum.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

A. Gutbier, *Beiträge zur Kenntnis der Tellursäure.* Die Darst. der Tellursäure führte Vf. nach der Methode von STAUDENMAIER (Z. anorg. Ch. **10**. 189) aus ungarischem Rohtellur, jedoch mit der Abänderung aus, daſs das Tellur vor der Oxydation zur Entfernung der Verunreinigungen mit SO_2 gefällt wurde. Für die Darst. reiner Tellursäure eignet sich die auf der Zers. des Ba- oder Pb-Tellurats durch H_2SO_4 beruhende Methode nicht wegen der nicht unerheblichen Löslichkeit der Tellurate und der schwer zu umgehenden Verunreinigung der Tellursäure mit Schwefelsäure. — Mit Bezug auf die Überführung der S. H_6TeO_6 in H_2TeO_4 hat der Vf. gefunden (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2114; C. **1901**. II. 389), daſs nach den Angaben von BERZELIUS ein Gemenge von H_6TeO_6 mit TeO_3, das TeO_2 enthält, entsteht. Beim Erhitzen über dem Bunsenbrenner geht H_6TeO_6 vollständig in TeO_3 über. — Tellursäure ist dimorph, die eine Form gehört dem regulären, die andere dem hexagonalrhomboëdrischen Systeme an. Die letztere erhält man viel leichter, namentlich aus verdd. wss. Lagg., als die reguläre. In W. ist Tellursäure ll., swl. in A., so daſs sie aus wss. Lsg. durch A. gefällt werden kann.

Aus den Bestimmungen der Leitfähigkeit, die für die Verdünnungen 4—32 die Werte $\mu = 0{,}17480—0{,}40230$ ergeben haben, folgt, daſs die Tellursäure eine schwache Säure vom Charakter des H_2S und der HCN ist. Die Werte von λ für das K-Salz liegen bei $v = 32 — 1024$ zwischen 124,85 — 163,80. — Die Lsg. des K-Salzes reagiert alkalisch, die Lsg. d. S. kann mit Hilfe der gebräuchlichen Indikatoren nicht titriert werden. — Die Gefrierpunktsbestimmungen ergaben die Werte zwischen 201,4—228,7 (H_6TeO_6 entspricht 229,6). — Auf Grund der verschiedenen Beobachtungen schlieſst Vf., daſs der Tellursäure die Formel H_6TeO_6 und nicht $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ zukommt. (Z. anorg. Ch. **29**. 22—35. 14/12. [August.] 1901. München. Anorg.-chem. Lab. Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

Adolf Eckstädt, *Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff.* Die Unters. hat vorwiegend die Ermittelung des Einflusses der an der Rk. zwischen HNO_2 und HJ beteiligten Stoffe, ferner von HNO_2 und gelöstem Sauerstoff auf den zeitlichen Verlauf zum Gegenstande. Daran schlieſst sich die Frage nach dem Einfluſs von NO, NO_2, J_2', bezw. J, ferner von $H^{\cdot}$ u. gewissen Kationen mit Rücksicht auf die katalytische Wirkung. Bei Bearbeitung der Versuchsanordnung ergab sich zunächst, daſs die Verunreinigung der Luft durch Staub die Ergebnisse in ziemlich unkontrollierbarer Weise beeinfluſst; aus diesem Grunde wurde die Luft, deren Berührung mit der Fl. unumgänglich war, durch Watte filtriert, und zum Abmessen der Fl. wurden besondere Gefäſse angewendet. Das verwendete W. wurde unter Ab-

schluſs nicht filtrierter Luft dest. und die übrigen Fll., soweit diese Maſsnahme nicht anwendbar war, durch gehärtete Filter filtriert. Die Beschaffenheit der inneren Fläche des Glases (Risse) hatte einen stark beschleunigenden Einfluſs, dessen Ursache nicht sicher bekannt ist. Die Unters. unter Ausschaltung der störenden „Keime" und „Risse" zerfällt in folgende Abschnitte: 1. Die Rk. zwischen salpetriger S. und Jodwasserstoff. Bezüglich der interessanten Einzelheiten muſs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. 2. Die Rk. zwischen HNO_2 und HJ. Die Ergebnisse lassen erkennen, daſs die Rk. durch die Formeln: $NO_2' + 2H^{\cdot} + 2J' = NO_2' + H_2O + 2J$ oder $N(OH)_5 + 2HJ = N(OH)_3 + 2H_2O + J_2$ wiedergegeben wird. Durch Zusatz von Harnstoff wird die Rk. verlangsamt — entsprechend der Thatsache, daſs dadurch die mit HJ rascher reagierende HNO_2 verbraucht wird — aber nur bis zu einer bestimmten Grenze. Aus den Verss. über die Konzentrationsänderung der einzelnen Stoffe auf die Geschwindigkeit ergiebt sich, daſs diese mit Verminderung der Konz. abnimmt; ein gesetzmäſsiger Verlauf ist nicht zu erkennen. Für die Wechselwirkung zwischen Wasserstoffion und HJ bei Zutritt von Luft ergiebt sich eine viel stärkere Wirksamkeit von HNO_2 gegenüber HCl oder H_2SO_4. Über die Rk. zwischen HNO_2 und HJ lagert sich jedoch die Rk.: $2H^{\cdot} + 2J' + O = H_2O + 2J$, die auch durch andere SS. beschleunigt wird. 3. Bei der Rk. zwischen HNO_2, HNO_3 und HJ ergiebt sich eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen HJ und HNO_2 gemäſs der Vergröſserung der Konz. des $H^{\cdot}$. HCl hat entsprechend die gleiche Wirkung.

Die Rk. zwischen HNO_2 und HJ wurde ferner mit Bezug auf den katalytischen Einfluſs geringer Konzentrationen der folgenden Kationen: $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Be^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Te_4O_7^{\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$ $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ unters. Für die Kationen — abgesehen von $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Te^{\cdot\cdot\cdot}$ — ergab sich bei einem Gehalt von 0,00833 n in Bezug auf die als Nitrate angewendeten Salze keine beobachtbare Veränderung der Geschwindigkeit. — Von den Ionen des Eisens hat Ferriion keine meſsbare Wirkung, dagegen $Fe^{\cdot\cdot}$ eine sehr erhebliche, die von der Natur des Anions unabhängig ist; de Ferrosulfat hat dieselbe Wirkung. Die katalytische Wirkung des Ferroions hängt jedoch nicht mit einer Wechselwirkung zwischen diesem und HJ, noch mit der durch eine Folgerk. aus den Reduktionsprod. des $NO_2^{\cdot}$ durch $Fe^{\cdot\cdot}$ gebildeten HNO_2 oder der Umsetzung von dem gebildeten $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit HJ zusammen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst ungefähr proportional der Menge des Ferronitrats.

Ausgeschiedenes Jod verlangsamt die Umsetzung zwischen HNO_2 und HJ, doch tritt, nachdem $^1/_2$ oder $^1/_3$ des vorhandenen HJ zers. ist, eine erhebliche Vergröſserung der Geschwindigkeit ein, und gleichzeitig nimmt das Gemisch eine rotbraune Farbe an. Vermutlich hängen diese Erscheinungen mit der Erreichung eines Maximums in Bezug auf den Gehalt an Trijodion zusammen. In dem Zustand zeigt der mit Thiosulfat ermittelte Titer der Lsg. schwankende Werte, was nach J. Wagner mit Übersättigung der Lsg. an Jod, möglicherweise aber auch mit den Eigenschaften von kolloidal ausgeschiedenem Jod zusammenhängt.

Die Versuche zur Aufklärung der Wirkung von Keimen ergaben keine erfolgreichen Resultate. Jedenfalls beruhen die Erscheinungen nicht auf einer Verunreinigung durch Eisen; viele andere Zusätze (Mannit, A., Formaldehyd, Stärkelsg., festes $BaSO_4$, HgJ_2 u. a.) ergaben keine Wirkung. Die Veränderung der Flüssigkeitsoberfläche und das Tempo der Vermischung sind ohne Einfluſs. Dagegen rufen Zutritt von Luft und die B. von Kohlensäure- oder Luftbläschen eine Beschleunigung des Vorganges hervor. Im elektrischen Felde verlaufen die Verss. nicht wesentlich verschieden. (Z. anorg. Ch. **29**. 51—94. 14/12. 1901. Leipzig. Physik.-chem. Inst.)

Böttger.

Le Roy W. Mac Cay, *Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.*

Der Vf. giebt eine Zusammenfassung seiner Erfahrungen über die Einw. von H_2S auf angesäurte Lagg. von Arseniaten. Unter geeigneten Bedingungen bildet sich neben Monosulfoxyarsensäure auch Disulfoxyarsensäure und vermutlich auch Trisulfoxyarsensäure, daher steht die B. von As_2S_3 bei raschem Einleiten eines starken Stromes von Schwefelwasserstoff mit der stufenweisen Umwandlung der Arsensäure nach dem folgenden Schema im Zusammenhang:

a) $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsSO_3 + H_2O$;
b) $H_3AsO_3S + H_2S = H_3AsO_2S_2 + H_2O$;
c) $H_3AsO_2S_2 + H_2S = H_3AsOS_3 + H_2O$;
d) $H_3AsOS_3 + H_2S = H_3AsS_4 + H_2O$;
e) $2H_3AsO_4 = As_2S_3 + 3H_2S$.

Streicht der Gasstrom langsam durch die Lag., resp. unter zeitweiliger Unterbrechung, so machen sich Nebenreaktionen geltend, die in dem Zerfall der Zwischenprodukte in arsenige S. und Schwefel und in der Einw. von H_2S auf arsenige S. bestehen. Schematisch werden die Verhältnisse durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

a) $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3S + H_2O$;
b) $2H_3AsO_3S + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$ (stufenweise verlaufend);
c) $2H_3AsO_3S = 2H_3AsO_3 + 2S$;
d) $2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$;
e) $6H_3AsO_2S_2 = As_2S_3 + As_2S_3 + 4S + 2H_3AsO_3 + 6H_2O$.

Der Vf. beschreibt Methoden zur Darst. der schon früher beschriebenen Salze: $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2473; C. **99**. II. 747) und $Na_3 \cdot AsO_2S_2 + 11H_2O$ (Z. anorg. Ch. **26**. 329; C. **1901**. I. 813) und stellt eine vollständigere Behandlung der Verhältnisse auf Grundlage des Massenwirkungsgesetzes in Aussicht. (Z. anorg. Ch. **29**. 36—50. 14/12. [9/8.] 1901. Princeton. New-Yersey.)
BÖTTGER.

Dewar, *Fester Wasserstoff*. Vf. beschreibt zunächst einige Verss., welche das verschiedenartige Verhalten von H, N und O in fl. Zustande darthun. Fig. 22 zeigt das Bild, welches fl. Luft beim Verdampfen in einem hinlänglich flachen Gefäfs darbietet; der von ihr ausgehende Dampf ist dreimal dichter als gewöhnliche Zimmerluft und sinkt daher wie ein schweres Gas an den Aufsenwänden des Gefäfses hinab. Läfst man dagegen flüssigen Wasserstoff in einem gleichen Gefäfse verdampfen und bedeckt letzteres lose mit einer Glasplatte (Fig. 21), so sieht man den entweichenden Dampf wie ein leichtes Gas in die Höhe steigen; entfernt man jetzt den Glasdeckel, so kann man beobachten, wie sich das Gefäfs allmählich mit einem Schnee von fester Luft anfüllt, da der aufserordentlich kalte H-Dampf das Gefrieren der mit ihm in Berührung kommenden Luft veranlafst. Das ungleichartige Verhalten von N u. O läfst sich vermittelst des in Fig. 24 abgebildeten Apparates veranschaulichen. *A* enthält flüssigen N, *B* flüssigen O. Beim Evakuieren kommen beide Fll. in heftiges Sieden, und nach kurzer Zeit ist der N in einen dichten weifsen Schnee verwandelt, während der O in *B* flüssig bleibt. Doch läfst sich durch sd. H auch O zum Gefrieren bringen; gieſst man nämlich etwas flüssigen O in ein Vakuumglas und überschichtet ihn mit flüssigem H (Fig. 23), so geht ersterer alsbald in ein durchsichtiges blaues Eis über.

In einem Gefäfs, wie es Fig. 25 darstellt, lassen sich durch Eintauchen des Teiles *B* in sd. flüssigen H alle Gase, ausgenommen Helium und H selbst, zum Gefrieren bringen; erhitzt man vor Ausführung des Vers. den Teil *A* behufs Erhöhung des Druckes auf 300°, so gelingt es, H zu verflüssigen, während Helium unter denselben Bedingungen keine Änderung seines Aggregatzustandes zeigt. —

Fig. 26 stellt einen Kryophor dar, welcher sich zur Darst. von festem N eignet. *B* enthält flüssigen N und ist bei *D* mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, der Hahn *C* dient dazu, die vor Beginn des Vers. gebildeten Dämpfe abzuleiten. Beim Eintauchen des Schenkels *A* in flüssigen H wird das in

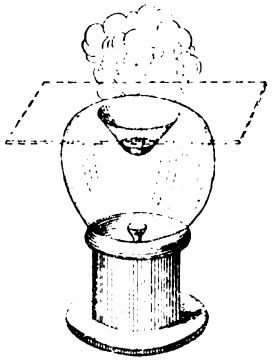


Fig. 21.

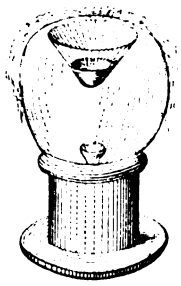


Fig. 22.

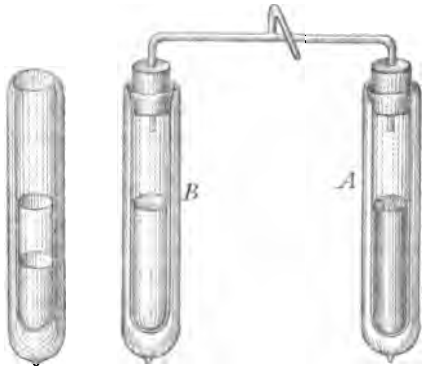


Fig. 23. Fig. 24.

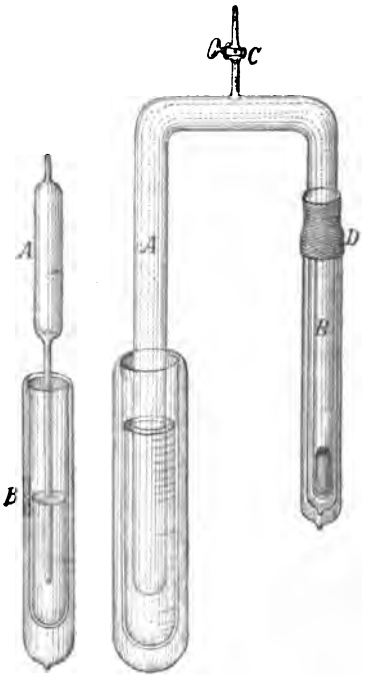


Fig. 25. Fig. 26.

demselben befindliche Gas kondensiert, die hierbei erfolgende Druckverminderung bringt die Fl. in *B* zum Sieden, und nach einigen Minuten ist die Temperatur des N so weit gesunken, daſs er den festen Zustand annimmt. Viele andere flüssige Gase können in derselben Weise zum Gefrieren gebracht werden. (Chem. News **84**. 281—82. 13/12. 1901.) HENLE.

Eduard von Berg, *Über Phosphate des Rubidiums und Cäsiums.* (Mitgeteilt von **C. Paal**.) Von derartigen Salzen war bisher nur das Rubidiummagnesiumphosphat, $RbMgPO_4$ (H. ERDMANN, KÖTHNER, LIEBIG's Ann. **294**. 72; C. **97**. I. 156) bekannt. Der Vf. erhielt die neuen Salze aus den Hydroxyden oder Carbonaten und den berechneten Mengen Phosphorsäure in wss. Lsg., die Metaphosphate durch Glühen der primären, die Pyrophosphate durch Glühen der sekundären Phosphate. — Rb und Cs wurden als Sulfate oder Pt-Doppelsalze zur Wägung gebracht, nachdem die Phosphorsäure durch Fällen mit Ag-Nitrat oder Digerieren mit Ag-Carbonat entfernt war. Die Bestimmung der Phosphorsäure geschah durch Fällen mit Magnesiamischung, beim Trirubidiumphosphat mit molybdänsaurem Ammonium. Der manchmal beträchtliche Rb-Gehalt der Nd. erklärt sich durch die Analogie der Rb-

und NH_4-Salze. — *Primäres Rubidiumphosphat*, RbH_2PO_4. Grofse, gut ausgebildete, vierseitige Prismen; all. in W.; wird aus der wss. Lsg. durch A. als voluminöser, krystallinischer Nd. gefällt; reagiert auf Lakmus sauer. — Das *sekundäre Rubidiumphosphat*, Rb_2HPO_4, hinterbleibt beim Eindunsten seiner wss. Lsg. als Sirup; mit konz. wss. Ammoniak giebt die wss. Lsg. jedoch einen krystallinischen Nd., der im Vakuum über Schwefelsäure alles NH_3 verliert und das Dirubidiumphosphat in undeutlichen, etwas hygroskopischen Krystallkörnern mit $1H_2O$ hinterläfst; all. in W.; fast unl. in absol. A.; die wss. Lsg. reagiert alkalisch. — *Tertiäres Rubidiumphosphat*, $Rb_3PO_4 + 4H_2O$. Undeutliche, kurze, derbe Prismen; äufsert hygroskopisch; zeigt stark alkalische Rk. — *Rubidiummetaphosphat*, $RbPO_3$. Weifses, nicht schmelzbares Pulver; in W. l. (Unterschied vom analogen K- und Na-Salz); die wss. Lsg. reagiert gegen Lakmus neutral. — *Rubidiumpyrophosphat*, $Rb_4P_2O_7$. Weifse, sehr hygroskopische M., deren wss. Lsg. neutral ist. — *Primäres Cäsiumphosphat*, CsH_2PO_4. Tafelförmige, glasglänzende Krystalle; zll. in W. mit stark saurer Rk. — *Sekundäres Cäsiumphosphat*, $Cs_2HPO_4 + H_2O$. Mikrokrystallinische, sll. M.; wird im Gegensatz zum Rb-Salz aus wss. Lsg. durch Ammoniak nicht gefällt. — *Tertiäres Cäsiumphosphat*, $Cs_3PO_4 + 5H_2O$. Sehr kleine Kryställchen aus stark konz. wss. Lsg.; zerfliefst an feuchter Luft; zeigt alkalische Rk. — *Cäsiummetaphosphat*, $CsPO_3$. Grobkörnige, sehr schwer schmelzbare Masse; in W. mit schwach saurer Rk. l. — *Cäsiumpyrophosphat*, $Cs_4P_2O_7$. Äufserst hygroskopische, glasige M., deren wss. Lsg. alkalisch reagiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4181—85. 28/12. [4/12.] 1901. Pharmazeut.-chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

Edgar Stansfield, *Vorläufige Notiz über die Darstellung von Barium*. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, die bis jetzt zur Darst. von metallischem Ba benutzten Methoden kritisch zu prüfen, in der Hoffnung, hierbei ein modifiziertes oder ganz neues Verf. aufzufinden, nach dem sich metallisches Ba in guter Ausbeute darstellen liefse. Zunächst berichtet Vf. über die Methoden der Bariumdarst. durch Dest. des Amalgams, durch Darst. der Zinklegierung und durch Anwendung des GOLDSCHMIDT-Prozesses. Die erste Methode lieferte ihm Resultate, die mit den Beobachtungen von KERP (Z. anorg. Ch. **17**. 284; **25**. 1; C. **98**. II. 533; **1900**. II. 710) und LANGBEIN (Diss. Königsberg 1900) im Einklang standen. Die Elektrolyse eines schm. Gemisches von NaCl und $BaCl_2$ unter Verwendung einer Kathode von fl. Zn verlief völlig negativ. Bessere, aber auch nicht befriedigende Resultate wurden mit dem Verf. von CARON (C. r. d. l'Acad. des sciences **48**. 440) erzielt. Die Verss. zur Darst. des metallischen Ba mit Hilfe des GOLDSCHMIDT-Prozesses wurden im Vakuum ausgeführt und die M. — am geeignetsten erwies sich ein Gemisch aus BaO_2 und Al — auf elektrischem Wege durch einen glühenden Platindraht entzündet. Es entstanden hierbei stets nur Legierungen von Ba und Al, die höchstens 60% Ba enthielten. Dieses Verf. kann demnach zur Darst. von metallischem Ba ebenfalls nicht dienen, auch deuten die Resultate darauf hin, dafs die Rk.:

$$3BaO_2 + 4Al = 3Ba + 2Al_2O_3$$

umkehrbar ist. Ein Vers., das Al durch Mg zu ersetzen, scheiterte an der Heftigkeit der Rk. (Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philos. Soc. **46**. I. Nr. 4. 9/12. [29/10.] 1901. Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

Guntz, *Über das metallische Strontium und sein Hydrür*. Veranlafst durch die Arbeit von GAUTIER (S. 174), teilt Vf. mit, dafs er durch Destillation von Strontiumamalgam im Vakuum metallisches, quecksilberfreies Strontium dargestellt hat. Beim Erhitzen von Strontiumamalgam im H-Strom beginnt die Absorption des H bei einer höheren Temperatur, als bei dem Bariumamalgam. Dabei bildet sich *Strontiumhydrür*, SrH_2, weifse, bei Rotglut schmelzbare M. Es ist schwer, auf diesem Wege

das gesammelte Sr in Hydrür zu verwandeln. Zur Darst. des reinen Hydrürs muſs man erst das Hg im Vakuum fast vollkommen abdestillieren und dann erst H einleiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1209—10. [25/12.* 1901.].) HESSE.

P. Pfeiffer, *Über Chromiake.* II. Abhandlung. **A. Dirhodanatodiäthylendiaminchromisalze.** Beim Erhitzen von Triäthylendiaminchromrhodanid auf 130° entsteht Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid, Cr $en_2(SCN)_3$, von dem sich Salze der Zus. Cr $en_2(SCN)_2X$ ableiten, deren Lagg. nicht die Rkk. des $Cr^{\cdots}$, SCN' u. des Äthylendiamins geben, denen somit das komplexe Kation $Cr\overset{en_2\cdot}{(SCN)_2}$ eigentümlich ist. Es bleibt jedoch unentschieden, ob die Verbb. Rhodanato- oder Isorhodanatogruppen enthalten. Die obige Rk. bedeutet im Vergleich zu der von JÖRGENSEN bewirkten Umwandlung von Hexaminchromchlorid durch Behandeln mit HCl in Chlorpentaaminchromchlorid einen weiteren Schritt hinsichtlich der Darst. von Acidosalzen aus Hexaminsalzen. Die Rhodanatosalze bilden sämtlich orangerote Stoffe, deren Lagg. gegen Lackmus neutral reagieren. — Die Lagg. des Chlorids, Bromids und Nitrats geben bei freiwilligem Verdunsten auſser der Abscheidung des betreffenden Salzes einen Nd. des Dirhodanatorhodanids. Dies erklärt sich durch eine Umwandlung, die durch die Schemata:

$$Cr\overset{en_2\cdot}{(SCN)_2} + H_2O = Cr\overset{en_2\cdot\cdot}{\underset{SCN}{OH_2}} + SCN', \text{ resp. } Cr\overset{en_2\cdot}{(SCN)_2} + 2OH_2 = Cr\overset{en_2\cdots}{(OH_2)_2} + 2SCN'$$

ausgedrückt wird. Das Chlorid u. Bromid dieser Reihe bilden zum Unterschied von den entsprechenden Kobaltsalzen (sehr unbeständige) saure Salze. Übereinstimmend für beide Reihen (der Chrom- und Kobaltsalze) ist die Schwerlöslichkeit der Nitrate und die Eigenschaft, Silbernitrat zu addieren.

Experimentelles. 1. *Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid.* Für die Darst. des als Ausgangsmaterial benutzten $[Cr\,en_2]Cl_3$ giebt Vf. eine Abänderung des früher angegebenen (Z. anorg. Ch. **29**. 286; C. **1900**. II. 421) Verfahrens an, welche darin besteht, daſs das mit A. gefällte rohe Chlorid nicht vollständig trocken gesaugt, sondern daſs die mit A. durchtränkte M. mit W. zu einem dicken Brei vermischt wird. Das aus dem Luteochlorid hergestellte Rhodanid, $[Cr\,en_2](SCN)_3 + H_2O$, wird durch Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz auf 130° in das obige Salz übergeführt. Das Prod. wird durch Lösen in h. W. langsam umkrystallisiert, wobei es in glänzenden flachen oder prismatischen Krystallen erhalten wird. In W. ist es mit gelbroter Farbe wl., ll. in konz. H_2SO_4 und Pyridin, Acetonitril. Das wasserfreie Rhodanid ist ebenfalls in Methylalkohol und Glycerin l., etwas l. in A., unl. in Chlf., Bzl. u. Amylalkohol. Beim Erhitzen der wss. Lsg. findet unter Abscheidung von $Cr(OH)_3$ und vorübergehender Rotfärbung Zers. statt. Mit konz. NH_3 tritt dieselbe Veränderung ein. Die Verb. mit $AgNO_3$ ist unbeständig. Die Bestimmung des Cr in dem Salz ergab zu hohe (0,5%) Werte. Das aus wss. Lsg. erhaltene Salz zeigt einen Wassergehalt, der $1—2\,H_2O$ entspricht, beim Liegen an der Luft giebt das Salz alles W. ab. — 2. *Dirhodanatodiäthylendiaminchromchlorid*, $[Cr\,en_2(SCN)_2]Cl + H_2O$. Durch schwaches Erwärmen des Rhodanids mit groſsem Überschuſs konz. HCl. Das aus der filtrierten Lsg. ausfallende Chlorid wird mit A. gewaschen und aus W. schnell krystallisiert. Das Salz bildet orangerote Krystalle. Durch W. und konz. Salzsäure wird das Chlorid zers., über das Verhalten gegen konz. HCl, HBr, verd. HNO_3, konz. H_2SO_4, H_2PtCl_6, Pikrinsäure, KJ, KBr, KNO_3, KCNS, $(CH_3)_3SJ$, $K_2Cr_2O_7$, $K_3Mn(CN)_6$, $K_3[Cr(SCN)_6]$ und $Na[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ ist das Original nachzusehen. — 3. Das *Bromid*, $[Cr(en_2)(SCN)_2]Br + xH_2O$, wird durch Waschen des sauren Salzes, das sich aus der Lsg. des Rhodanids in HBr in glänzenden, rotorangenen Nadeln abscheidet, mit A. u. Krystallen aus W. erhalten. Es bildet tafelförmige Krystalle,

ist in W. schwerer l. als das Chlorid. — 4. Das *Nitrat* wird durch Einw. von konz. HNO_3 (+ 3 Vol. H_2O) auf das Rhodanid u. Krystallisieren aus w. W. dargestellt. Es bildet orangefarbene, glänzende Tafeln, wird durch W. und Ammoniak zers., ist in W. wl., in Acetonitril und Pyridin l. es sich mit gelbroter Farbe. Beim Erwärmen auf 100° färben sich die Krystalle rot; die Erscheinung ist umkehrbar. — 5. *Saures Sulfat*, $[Cr(en)_2(SCN)_2]SO_4H + 1^1/_2H_2O$, durch Erwärmen des Rhodanids mit halb konz. H_2SO_4 und Umkrystallisieren aus verd. H_2SO_4, in der es in der Wärme l., in der Kälte wl. ist. Es bildet lange, durchsichtige, orangefarbene Prismen, all. in W. Die wss. Lsg. verfärbt sich. — 6. Das *Chlorid* bildet nach Krystallisieren aus konz. HCl glänzende, orangefarbene Nadeln, die leicht HCl abgeben. Bezüglich der Zus. besteht Unsicherheit. — 7. Aus dem Rhodanid hat der Vf. durch Erwärmen während 1—2 Minuten mit HBr und Vermischen des Filtrats nach Abscheiden des Bromids mit A. und Verdunsten des letzteren ein *rotes Salz* erhalten. Die Lsg. des gereinigten Salzes wird durch festes KCNS, KJ u. konz. H_2SO_4 nicht gefällt; NH_3 färbt tiefrot; konz. HNO_3 zers. unter Gasentw.; beim Erhitzen auf 100° färbt es sich violett. Die Zus. ist unsicher.

B. Äthylendiaminrhodososalze. Der Vf. erörtert die von JÖRGENSEN den Rhodo- und Erythrosalzen (J. pr. Chem. [2] **25**. 321. 398) und den Rhodososalzen (J. pr. Chem. [2] **45**. 26; resp. Z. anorg. Ch. **16**. 195; C. **98**. I. 774) beigelegten Formeln u. teilt die der WERNER'schen Auffassung entsprechende Schreibweise mit. Dem chemischen Verhalten des Rhodosochlorids entspricht die vom Vf. mit Vorbehalt angegebene Formel $\left[(NH_3)_4Cr\langle\begin{matrix}O\\O\\H\end{matrix}\rangle Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]Cl_3$. — Das früher (Z. anorg. Ch. **24**. 287) als Nebenprod. erhaltene rote Chlorid u. das Bromid sind als Rhodososalz aufzufassen, in dem NH_3 durch Äthylendiamin ersetzt ist. 1. *Äthylendiaminrhodosochrombromid*, $\left[Cr(en)_2{}^{O}_{OH}Cr(en)(OH_2)_2\right]Br_3$, wird aus der Lösung des roten Chlorids durch konz. HBr gefällt. Es bildet rote Nadeln oder Prismen. — 2. Das *Äthylendiaminrhodosochromrhodanid*, $Cr_2(en)_2(OH)_2(SCN)_3 \cdot H_2O$, wird aus der Lösung des Chlorids durch KSCN in violettroten Blättchen erhalten, die schwerer l. sind als das Bromid. Mit $AgNO_3$ bilden diese Salze keine komplexen Verbb. Über das Verhalten gegen verschiedene Reagenzien vergl. das Original.

C. Molekulargewichtsbestimmungen. Von den früher beschriebenen Luteosalzen wurden das Chlorid, Bromid u. Nitrat, von den Rhodanatosalzen das Chlorid und Nitrat nach der Gefriermethode untersucht. Die gefundenen Werte entsprechen den Dissociationsverhältnissen entsprechend für die ersteren $^1/_4$, für die letzteren $^1/_2$ des berechneten Wertes. Zum Vergleich führt der Vf. auch die früheren Bestimmungen von PETERSEN an. Der Vf. giebt in der Abhandlung eine Zusammenstellung der Litteratur über die bekannten Diacidosalze dreiwertiger Metalle. (Z. anorg. Ch. **29**. 107—37. 14/12. [Sept.] 1901. Zürich. Chem. Univ.-Lab.) BÖTTGER.

Paul Rohland, *Über das Chromichlorid*. Im Anschluß an die frühere Mitteilung (Z. anorg. Ch. **21**. 37; C. **99**. II. 175) teilt Vf. über Verss. mit, die den katalytischen Einfluß von Wasserstoff und von verschiedenen Metallen auf die Auflösungsgeschwindigkeit von wasserfreiem, violettem Chromchlorid betreffen. Wasserstoff ist erst bei, resp. oberhalb 90° katalytisch wirksam. Zur Prüfung der Metalle auf ihre Wirksamkeit wurden sie mit Chromchlorid 24 Stunden unter Zutritt von Luft in Berührung gelassen (K und Na unter Petroleum), in W. aufgenommen und rasch filtriert. Nach den Beobachtungen ordnen sich die Metalle in die folgenden Gruppen mit abnehmender Wirksamkeit. I. K, Na, Mg, Al, Zn, Cd, Sn; II. Fe, Ni, Pb; III. Sb, Bi, Cu, Hg, Ag. Die Metalle der vierten Gruppe Pt, Au sind ohne Wirkung. Die

Anordnung entspricht der Spannungsreihe. Die Wirkung der verschiedenen Metalle geht der Zeit sehr annähernd proportional. Legierungen sind ebenfalls wirksam; J und S nicht. — Die Frage, ob nur die Wirkung des Chromochlorids, das beispielsweise nach Berühren von $CrCl_3$ mit Sn entsteht, zum Unterschiede von der des ebenfalls vorhandenen Stannochlorids als katalytische aufzufassen ist oder nicht, entscheidet der Vf. im ersteren Sinne. (Z. anorg. Chem. **29**. 159—62. 14/12. 1901.)
BÖTTGER.

P. Pfeiffer, *Neue Darstellungsmethode für Dirhodanatochromsalze.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2690; C. **1900**. II. 912.) Man erhält das Salz $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$ bequemer, wenn auch in schlechterer Ausbeute als nach dem alten Verfahren, durch Erhitzung des entwässerten Doppelrhodanids, $Cr(CNS)_3K_3$, mit wasserfreiem Äthylendiamin. Dabei entsteht immer in kleiner Menge das Luteosalz, $[Cr\,en_3](SCN)_3$; die Ausbeute an diesem kann man verbessern, wenn man mehr Äthylendiamin anwendet. Die B. des Salzes $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$ aus dem Luteosalz ist umkehrbar. Man kann auch das Luteosalz aus dem Dirhodanatosalz durch Erhitzung mit Äthylendiamin regenerieren, wenn schon die Ausbeute gering ist. Das Kation des Dirhodanatosalzes ist in wss. Lsg. sehr unbeständig; es fällt aus der Lsg. des Chlorids oder Nitrats leicht das Rhodanid aus, indem Rhodanionen aus dem Komplexion abgespalten werden:

$$[Cr\,en_2(SCN)_2]^+ + H_2O = [Cr\,en_2\cdot OH_2\cdot SCN]^{++} + SCN^-,$$

die dann mit unveränderten Komplexionen das wl. Rhodanid bilden. Das Dirhodanatonitrat ist wl., während das Chlorid und Bromid ll. sind. Der Vf. erblickt darin einen Widerspruch gegen die ABEGG-BODLÄNDER'sche Theorie der Molekülverbindungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4303—7. 28/12. 1901. Zürich. Univ.-Lab.)
BODLÄNDER.

T. Klobb, *Beitrag zum Studium der Luteokobaltiaksalze.* Die meisten Luteokobaltiaksalze lassen sich in einfacher Weise direkt aus den entsprechenden Kobaltsalzen durch Erhitzen mit überschüssigem NH_3 und NH_4Cl, bezw. dem entsprechenden NH_4-Salz, in wss. Lsg. unter Zusatz von PbO_2 gewinnen. — *Luteokobaltiakchlorid*, $Co\cdot 6NH_3\cdot Cl_3$, entsteht aus Kobaltchlorür vermutlich in der Weise, daſs zunächst das Salz $CoCl_2\cdot 6NH_3$ gebildet wird, welches teilweise direkt durch PbO_2 oxydiert wird:

$$2(CoCl_2\cdot 6NH_3) + 2NH_4Cl + O = 2(Co\cdot 6NH_3\cdot Cl_3) + 2NH_3 + H_2O,$$

teilweise bei der Berührung mit Luft in braunschwarzes Oxykobaltiakchlorid übergeht, welches beim Kochen mit NH_4Cl und PbO_2 zerfällt, ohne daſs das PbO_2 unmittelbar an der Rk. teilnimmt:

$$Co_2\cdot 10NH_3\cdot\begin{pmatrix}OH\\O\cdot OH\end{pmatrix}\cdot Cl_4 + 2NH_4Cl = 2(Co\cdot 6NH_3\cdot Cl_3) + O + 2H_2O.$$

In analoger Weise kann man sich die B. der übrigen Luteokobaltiaksalze vorstellen. — *Luteokobaltiaknitrat*, $Co\cdot 6NH_3\cdot(NO_3)_3$, viereckige Plättchen. — *Luteokobaltiakchloridchromat*, $Co\cdot 6NH_3\cdot CrO_4\cdot Cl + 3H_2O$, aus K_2CrO_4 u. überschüssigem Luteokobaltiakchlorid, Nadeln. — *Luteokobaltiakacetat*, $Co\cdot 6NH_3\cdot(C_2H_3O_2)_3 + 3H_2O$, krystallisiert bald in flachen Plättchen von hexagonalem Umriſs, bald in langen, anscheinend monoklinen Prismen; l. in weniger als der gleichen Gewichtsmenge W. u. in absolutem A. — Luteokobaltiaksuccinat war nicht krystallisiert zu erhalten. — Das Benzoat bildet glänzende Plättchen. — Über eine Reihe weiterer vom Vf. neu dargestellter Luteokobaltiaksalze ist schon früher (C. **1901**. II. 970 nach Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 307) referiert worden. — Unterläſst man bei der Darst. der Luteokobaltiaksalze den Zusatz des NH_4-Salzes, so erhält man fast ausschlieſslich Roseokobaltiaksalze. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 1022—31. 20/12. 1901.) HENLE.

F. Mawrow, *Phosphormolybdänverbindungen.* II. Mitteilung. Über die in der ersten Mitteilung (Z. anorg. Chem. **28**. 162; C. **1901**. II. 1042) beschriebene Verb. $Mo_{12}O_{19}(H_2PO_2)_6 \cdot H_2O$ teilt der Vf. mit, daſs die blaue Lsg. mit $BaCl_2$ eine in W. ll. dunkelblaue Fällung der Zus. $BaOMo_7O_{20}(H_2PO_2)_2 \cdot 12H_2O$ giebt. Mit NH_4Cl giebt die Lsg. ebenfalls eine Nd., dessen Zus der des Ba-Niederschlags entspricht. (Z. anorg. Chem. **29**. 156—58. 14/12. 1901. Rustschuk. Chem. Lab. d. Staatsgymn. „Prinz Boris".) BÖTTGER.

G. Bailhache, *Über die Mehrzahl der blauen Molybdänoxyde.* Blaues Molybdänoxyd kann leicht erhalten werden, wenn man eine genügend konz. Lsg. des Sulfats $Mo_2O_5 \cdot 2SO_3$ der Einw. der Luft aussetzt. Die Zus. des erhaltenen blauen Oxyds wechselt aber je nach den Versuchsbedingungen, und es fragt sich, ob nicht mehrere Molybdänoxyde existieren, welche die gemeinsame Eigenschaft haben, blau zu sein, welche aber in ihrer Konstitution verschieden sind. Vf. beschreibt die Darst. der beiden Verbb. $Mo_2O_5 \cdot 2MoO_4 \cdot 6H_2O$ und $(Mo_2O_5)_3(Mo_7O_{24})_2 \cdot 18H_2O$, welche beide dieselben Eigenschaften haben, in ihrer Farbkraft gleichwertig erscheinen, aber ganz verschiedene Konstitution haben. Sie sind l. in W. und zeigen alle Eigenschaften des von GUICHARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 388. 419; C. **1900**. II. 662. 663) beschriebenen blauen Oxyds. Die einzige charakteristische Eigenschaft der beiden neuen blauen Oxyde ist die, daſs bei Einw. von Alkalien ein hellrotes Oxyd ausgefällt wird, welches vom Molybdändioxyd verschieden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1210—13. [25/12.* 1901.].) HESSE.

Organische Chemie.

L. Bouveault u. A. Wahl, *Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Aminodimethylakrylsäureäthylester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 416, siehe C. **1901**. I. 726.) Nachtrag: Das Oxim des Dimethylbrenztraubensäureesters schm. nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Ä. und PAe. bei 57°. — Die Verss. zur Spaltung der *Dimethylbrenztraubensäure* in CO_2 u. Isobutyraldehyd sind ergebnislos geblieben, dagegen ist es gelungen, die S. mit Na-Amalgam zu α-Oxyisovaleriansäure, $(CH_3)_2CH \cdot CHOH \cdot CO_2H$, zu reduzieren, u. hierdurch ihre Konstitution sicher zu stellen. — Bei der Einw. von NH_3 auf Dimethylbrenztraubensäureester entsteht nicht das Amid der Dimethylbrenztraubensäure, sondern man erhält nach der Gleichung:

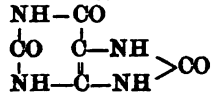
$$2C_7H_{12}O_3 + 2NH_3 = CO_2 + 2C_2H_6O + C_9H_{16}O_2N_2$$

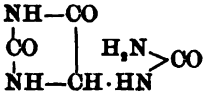
eine *Verbindung* $C_9H_{16}O_2N_2$, deren Konstitution noch nicht ermittelt ist. Dieselbe Verb. entsteht auch beim Erhitzen von α-Aminodimethylakrylsäureester mit W. im Rohr auf 130—140° nach der Gleichung:

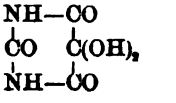
$$2C_7H_{13}O_2N + 2H_2O = C_9H_{16}O_2N_2 + CO_2 + 2C_2H_6O.$$

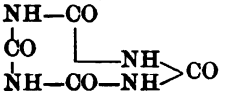
Die Verb. bildet weiſse Nadeln (aus CH_3OH), F. 195°, unl. in Ä., k. Chlf., ll. in h. Chlf., l. in W. und A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 1031—40. 20/12. 1901. Nancy. Chem. Inst.) HENLE.

M. Scholtz, *Über ein neues Oxydationsprodukt der Harnsäure.* Bisher hat die Oxydation der *Harnsäure* (I) entweder unter Entw. von CO_2 zu Allantoin (II) oder

I. 

II. 

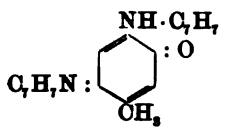
III. 

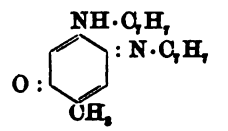
IV. 

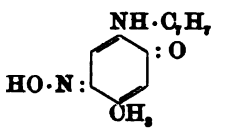
unter Abspaltung von Harnstoff zu Alloxan (III) geführt; durch Einw. von Wasserstoffhyperoxyd auf harnsaures Na hat der Vf. eine S. $(CHON)_n$ erhalten, die er als *Tetracarbonimid* (IV) auffaſst, weil sie ein Na-Salz der Zus. $C_4H_3O_4N_4Na$ und ein Ba-Salz der Zus. $C_4O_4N_4Ba_2$ liefert. — 20 g Harnsäure wurden mit 10 g Natronhydrat in ca. 1200 g W. gel. und das Filtrat mit 500 g 3%ig. H_2O_2 etwa $^1/_2$ Std. gelinde erwärmt, bis auf Zusatz von SS. keine Harnsäure mehr ausfällt. Der mit $BaCl_2$ entstehende, aus Ba-Carbonat und dem Ba-Salz der neuen Verb. zusammengesetzte, dicke Nd. wird gut ausgewaschen, in 1 l W. suspendiert, mit Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat vom Ba-Sulfat eingedampft. Ausbeute: 2 g. — Bei der Oxydation des Allantoins mit H_2O_2 entstand kein Tetracarbonimid. — Letzteres scheidet sich aus W. in glänzenden, prismatischen Krystallen ab, die sich beim Erhitzen, ohne zu schm., unter Entw. stechend riechender, sauer reagierender Dämpfe und Bild. eines weiſsen Sublimats zers., zwl. in h. W., sonst unl. — Na-Salz, $C_4H_3O_4N_4Na$, Nadeln, sll. in W., unl. in A. — Ba-Salz, $C_4O_4N_4Ba_2$. Unl, krystallin. Nd. — Ag-Salz. Voluminöser, weiſser Nd., wird durch Erwärmen nicht reduziert; unl. in Ammoniak. — Pb-Salz. Mkr. Nadeln. — Cu-Salz. Grüne, mikrokrystallin. Flocken. — Ca-Salz. Weiſser, voluminöser Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4130—32. 28/12. [6/12.] 1901. Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

J. Tscherniac, *Zur Kenntnis der Chlorimide.* Die chlorierende, bezw. oxydierende Wirkung der aus substituierten Amiden oder Aminen u. unterchloriger S. entstehenden Chlorimide ist vom Vf. durch die „extraradikale" Stellung des Chlors, von SELIWANOFF durch Annahme einer Hydrolyse unter Abspaltung von unterchloriger S. erklärt worden. — Daſs letztere Hypothese nicht zutreffend sein kann, schlieſst der Vf. aus dem *Verhalten des Phtalchlorimids*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N\cdot Cl$, u. *Succinchlorimids*, $\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\|\\CH_2\cdot CO\end{matrix}>N\cdot Cl$, gegen W. Erhitzt man diese Verbb. mit W. bis zur Lsg., so geht ein wss. Destillat über, welches, neben etwas unverändertem Chlorimid, freies Chlor und Salzsäure, dagegen, wie der negative Ausfall der WOLTER'schen Rk. (Schütteln mit Hg; bei Anwesenheit von HClO bildet sich Hg-Oxychlorid) zeigte, keine unterchlorige S. enthielt. — Mit den Dämpfen geht ein stechend riechendes Gas über; dasselbe ist wahrscheinlich ein sehr zers. Chlorstickstoff, denn beim Ausführen der Destillation im Dunkeln bemerkt man, wie in den Dämpfen am Eingang des Kühlers von Zeit zu Zeit von Lichterscheinungen begleitete Verpuffungen stattfinden. — Die hinterbleibende wss. Fl. enthält Phtal-, resp. Bernsteinsäure, sowie Ammoniak und Salzsäure. — Bei der *Darstellung von Succinchlorimid* ist es nicht, wie SELIWANOFF behauptet, erforderlich, einen groſsen Überschuſs an unterchloriger S. anzuwenden; der Vf. erhielt aus Succinimid und der berechneten Menge frisch bereiteter KOCl-Lsg. in k. Essigsäure 84,9% der Theorie an Chlorimid; als er unter denselben Bedingungen mit 20 und 50% Überschuſs an Hypochlorit arbeitete, sank die Ausbeute auf 80,3, bezw. 79,7%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4209—14. 28/12. [9/12.] 1901.) STELZNER.

E. Börnstein, *Über einen besonderen Fall von sterischer Hinderung.* Der Vf. hat vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1274; C. **1901**. I. 1293) eine *Verbindung*, $(CH_3)(C_7H_7\cdot NH)C_6H_2(:N\cdot C_7H_7)(:O)$, beschrieben, hinsichtlich deren Konstitution zwischen den Formeln I. und II. nicht entschieden wurde. Aus Gründen der Über-

I. 

II. 

III. 

einstimmung des Verhaltens mit einer von GREEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2772)

untersuchten Verb. bekannter Konstitution hält der Vf. jetzt die Formel I. für die der Verb. zukommende. Im Einklang damit steht die Beobachtung des Vf.'s, daſs Hydroxylamin auf die Verb. unter Verdrängung der Tolylimidgruppe einwirkt, an deren Stelle : N·OH tritt, während das Carbonylsauerstoffatom intakt bleibt. Dies erklärt sich durch sterische Hinderung, hervorgerufen durch die zum Sauerstoff orthoständige Tolylamidogruppe.

Das *Oxim*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (Formel III.) krystallisiert aus A. in gelbroten Blättchen vom F. 190°; es ist in A., Ä., Chlf., mäſsig l. Alkalien lösen es in der Hitze mit roter Farbe ohne Zers. Konz. Salzsäure löst es mit blauvioletter Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4348—51. 28/12. [9/12.*] 1901. Charlottenburg. Techn. Hochschule.)

PRAGER.

F. Kehrmann, *Über Azthioniumverbindungen*. Im Gegensatz zu den von COLLIE und TICKLE, sowie von BAEYER und VILLIGER studierten Fällen der Salzbildung sauerstoffhaltiger Körper ist in den Azoxoniumderivaten (I.) des Vf.'s und den Carboxoniumsalzen (II.) WERNER's das Sauerstoffatom ternär, d. h. mit allen drei Valenzen an Kohlenstoff gebunden (die in diesem Fall meist gebräuchliche Bezeichnung „quaternär" hält der Vf. für unrichtig). — Den letztgenannten O-Verbb. entsprechen die Carbothioniumsalze (III.) WERNER's und die *Azthioniumsalze* (IV.),

I. $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_4$ II. $C_6H_4\langle{}^{CH}_{O}\rangle C_6H_4$ III. $C_6H_4\langle{}^{CH}_{S}\rangle C_6H_4$

welche man durch gemäſsigte Oxydation des Thiodiphenylamins (V.) und analoger Körper gewinnt. Diese Azthioniumverbb. sind als Stammkörper der Farbstoffe der

IV. $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_4$ V. $C_6H_4\langle{}^{NH}_{S}\rangle C_6H_4$

Thionin- u. Methylenblaugruppe anzusehen; durch Behandeln mit Aminbasen werden sie analog den Azoxonium- und Azoniumsalzen substituiert. — *Salze des Phenazthioniums*. Das Eisenchlorürdoppelsalz, $2C_{12}H_8NS\cdot Cl + FeCl_2$, entsteht beim Eingieſsen einer alkoh. Thiodiphenylaminlsg. in eiskalte alkoh. $FeCl_3$-Lsg.: braungrüner krystallin. Nd.; in k. verd. Salzsäure mit charakteristischer, grünlich-orangeroter Farbe l., welche langsam beim Stehen, rasch beim Kochen (unter Abscheidung von Thiodiphenylamin) in rot übergeht; die alkoh. Lsg. färbt sich schnell grün, und bei genügender Konzentration fällt ein dunkelgrünes, undeutlich krystallinisches Pulver aus; Anilin färbt die alkoh. Lsg. grün, beim Erwärmen blau. — Das Bromid, $C_{12}H_8NS\cdot Br$, fällt als olivengrünes, grobkrystallin. Pulver aus, wenn man eine k. gesättigte, alkoh., mit einem Tropfen HBr versetzte Thiodiphenylaminlösung unter Kühlung mit einer 2—3%ig., alkoh. Bromlsg. vermischt. — Das Pikrat, $C_{12}H_8NS\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$, bildet sich aus Thiodiphenylamin u. Pikrinsäure in A. bei Ggw. von $FeCl_3$ und ist relativ am beständigsten. Gelblichgrüne, blauschimmernde Nädelchen, die sich bald in derbere, stahlglänzende, dunkelgrüne Krystallkörner umwandeln; die grünlichorangerote Farbe der Lsgg. in konz. SS. ändert sich auf Zusatz von W. nicht, ein Beweis, daſs das Phenazthionium nur eine Reihe von Salzen bildet. — Die gleiche Farbe zeigt auch die Lsg. des Thiodiphenylamins in konz. Schwefelsäure, welche demnach durch Oxydation entstandenes Phenazthioniumsulfat enthält. — Durch Verreiben mit Anilin ergeben die Phenazthioniumsalze als metallglänzenden Krystallbrei ein diphenyliertes LAUTH'sches Violett (VI.), während mit Anilin in saurer Lsg. ein Monophenylderivat (VII.) des „Iminodiphenylimids" von BERNTHSEN

VI. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3\langle{}^{N}_{S(X)}\rangle C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$ VII. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3\langle{}^{N}_{S(X)}\rangle C_6H_4$

entsteht. — Durch energische Oxydation lassen sich aus Azoxonium- u. Azthioniumsalzen Azoxone u. Azthione erhalten, welche vollkommene Analoga des Aposafranons sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4170—74. 28/12. [November] 1901. Chem. Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

Frédéric Reverdin und **Pierre Crépieux**, *Einwirkung der Salpetersäure auf o-Nitrotoluol-p-sulfamid und Nitrierung von p-Toluolsulfochlorid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 1040—44. 20/12. 1901. — C. **1901**. II. 998.) HESSE.

Frédéric Reverdin und **Pierre Crépieux**, *Über einige Derivate des p-Toluolsulfochlorids und des o-Nitrotoluol-p-sulfochlorids.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 1044—52. 20/12. 1901. — C. **1901**. II. 999.) HESSE.

Alexander Arbusoff, *Über das Allylmethylphenylcarbinol.* (J. pr. Chem. [2] **64**. 546—54. — C. **1901**. I. 998.) RASSOW.

Constantin Talieff, *Über die Allylmethylbutylcarbinole mit normalem und sekundärem Butylradikal.* (J. pr. Chem. [2] **64**. 555—66. — C. **1901**. I. 997.) RASSOW.

Fr. Fichter und **Otto Merckens**, *Über die α-Phenylglutarsäure und die γ-δ-Diphenylallylessigsäure.* Um die geringe Reaktionsfähigkeit der Glutarsäure gegen Aldehyde durch Einführung negativer Reste in die α-Stellung der S. zu erhöhen, synthetisierten die Vff. die α-Phenylglutarsäure, und in der That liefs sich diese S. mit Aldehyden leicht zu den gewünschten γ-δ-ungesättigten SS. umsetzen. — Die *α-Phenylglutarsäure* erhält man: 1. Durch Verseifen des aus Chlorhydratropasäure und Na-Acetessigester entstehenden *α-Phenyl-α'-acetoglutarsäureesters* (Öl; Kp. 159°) mit alkoh. Kali:

$$\begin{array}{l}CH_2\cdot Cl\\ CH(C_6H_5)\cdot COOC_2H_5\end{array} + \begin{array}{l}Na\cdot CH\cdot COOC_2H_5\\ COOH_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2\cdot CH(COOH_3)\cdot COOC_2H_5\\ CH(C_6H_5)\cdot COOC_2H_5\end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\\ CH(C_6H_5)\cdot COOH\end{array}$$

und 2. durch Kochen des aus β-Jodpropionsäureester und Na-Phenylmalonester (W. WISLICENUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 795. 1091) erhältlichen *1-Phenylpropan-1,1,3-tricarbonsäureesters* (dickes Liquidum; Kp_{12}. 219—221°) mit Salzsäure:

$$\begin{array}{l}CH_2\cdot J\\ CH_2\cdot COOC_2H_5\end{array} + \begin{array}{l}Na\cdot C(COOC_2H_5)_2\\ C_6H_5\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2\cdot C(C_6H_5)(COOC_2H_5)_2\\ CH_2\cdot COOC_2H_5\end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot COOH\\ CH_2\cdot COOH\end{array}.$$

Kryställchen aus Bzl. oder A.-PAe.; F. 82—83°; beim Aufbewahren an trockener Luft, noch schneller im Exsikkator werden die Krystalle infolge partieller B. des *Anhydrids*, $C_{11}H_{10}O_3$, klebrig. Letzteres erhält man quantitativ durch Destillieren der S. im Vakuum; Nädelchen aus Ä.; F. 95°; Kp_{12}. 218—230°; liefert beim Kochen mit W. das Hydrat $C_{11}H_{12}O_4 + H_2O$, der S., das sich beim Erkalten der Lsg. in leicht verwitternden Nadeln abscheidet. — Ca-Salz, $C_{11}H_{10}O_4Ca + 4H_2O$. Mkr. Nädelchen. — Ba-Salz, $C_{11}H_{10}O_4Ba + 2H_2O$, Undeutlich krystallinische Häute. — Zn-Sals, $C_{11}H_{10}O_4Zn + 7H_2O$. Büschelförmig gruppierte Nädelchen; in h. W. viel schwerer l. als in k. — Ag-Salz, $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$. Lichtempfindlicher, weifser Nd. — Durch 50-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von bei 120—130° getrocknetem und äufserst fein gepulvertem α-phenylglutarsaurem Na, Benzaldehyd u. Essigsäureanhydrid auf 155° erhält man eine harzige M., welche sich beim Kochen mit W. u.

Ca-Carbonat in ein Gemisch von Ca-Salzen verwandelt. Der swl. Anteil dieser Salze ist die Ca-Verb. der *γ-δ-Diphenylallylessigsäure:*

$$C_6H_5 \cdot CHO + H\overset{\cdots}{O}\overset{\cdots}{O}C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH =$$
$$C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + CO_2 + H_2O.$$

Nädelchen aus Ä.-PAe.; F. 106°; entfärbt in alkal. Lsg. $KMnO_4$ sofort. — Ca-Salz, $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ca + 1^1/_2—2H_2O$. Weißer, amorpher Nd.; wird bei 150° wasserfrei. — Ba-Salz, $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ba + 2H_2O$. — Durch Behandeln der S. mit HBr in Eg. entsteht, neben etwas Harz, ein Öl, aus welchem das *γ-δ-Diphenylvalerolakton*, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (O——CO), erhältlich ist; Krystalle aus Ä.; F. 59—60°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4174—78. 28/12. [3/12.] 1901. Univ.-Lab. Basel.) STELZNER.

G. Darzens u. P. Armingeat, *Über die Anwendung des Natriumsalicylats zur Bestimmung eines Gemisches von Terpenalkoholen mit ihren Estern.* Bei ihren Unterss. über den *Mechanismus der Esterbildung bei den Pflanzen* haben CHARABOT u. HÉBERT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 884; C. **1901**. II. 1087) zur Bestimmung des Gehaltes eines Gemisches an freien Terpenalkoholen u. deren Ester eine Methode benutzt, welche darauf beruht, daſs eine 50%ige Salicylatlsg. wohl die freien Alkohole, aber nicht die Ester löst. Vff. legen dar, daſs diese Methode auch nicht annähernd ein Resultat ergiebt. Sie haben Gemenge von Geraniol und Geranylacetat, Linalool und Linalylacetat, Citronellol und Citronellylacetat von bekanntem Estergehalt mit 50%iger Na-Salicylatlsg. behandelt und den Estergehalt des gelösten und des ungelösten Anteils ermittelt. Es ergab sich, daſs in allen Fällen der gel. Anteil reichliche Mengen Ester enthielt, bei dem Geraniolgemisch war der Estergehalt des gelösten Anteils sogar gröſser, als der des ungelösten Anteils, das Citronellolgemisch war vollkommen löslich.

Dieses Resultat ist auch nicht überraschend. Denn, da der Terpenalkoholester mit dem Terpenalkohol in allen Verhältnissen mischbar ist, so muſs der Ester sich auch in der Lsg. des Alkohols in Salicylatlsg. auflösen. Man kann unter Anwendung von Citronellylacetat dieses auch direkt beweisen: Eine Lsg. von 10 ccm Citronellol in 40 ccm 50%iger Na-Salicylatlsg. wird tropfenweise mit Citronellylacetat versetzt. Der Ester löst sich sofort auf, und kann man bis 20 ccm des Acetats zur Auflösung bringen. Es kommt dann ein Moment, wo ein Tropfen des Esters das Gemisch in zwei Schichten trennt. — Wird Bourbongeraniumöl mit einer Verseifungszahl 72,9 mit 4 Vol. einer 50%igen Na-Salicylatlsg. geschüttelt, so zeigt der in Lsg. gehende Anteil die Verseifungszahl 64,2. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 1053—55. 20/12. 1901. Lab. v. PIVER & Co.) HESSE.

A. Bonanni, *Über die Borneol- und Mentholglucuronsäure.* Nach PELLACANI scheiden Hunde nach Verfütterung von Borneol und Menthol gepaarte Glucuronsäuren aus, die indessen bisher nur unvollständig untersucht sind. Vf. hat dieselben eingehender studiert. — A. *Borneolglucuronsäure.* Der Harn der mit Borneol gefütterten Hunde wurde nach Behandlung mit neutralem Bleiacetat mittels basischen Bleiacetats ausgefällt, der Nd. mit H_2S zerlegt. Aus der vom H_2S befreiten eingeengten Fl. krystallisierte die Borneolglucuronsäure, $C_{16}H_{26}O_7 + H_2O$. Nädelchen; l. in W., A., Ä., Chlf., Aceton; die wss. Lsg. reagiert sauer. Auch durch Ausschütteln des eingeengten Harnes mit einem Gemisch von Ä., A. und verd. H_2SO_4, Abdampfen des A.-Ä., Behandlung des Rückstandes mit Baryt und neutralem Bleiacetat und Fällung des Filtrats mit basisch essigsaurem Blei kann die Borneolglucuronsäure gewonnen werden. Bei der Spaltung mit 5%ig. H_2SO_4 liefert sie unverändertes *Borneol.* — B. *Mentholglucuronsäure.* Da der aus dem Harn mentholge-

fütterter Hunde durch basisches Bleiacetat erhaltene Nd. nach seiner Zerlegung einen nicht krystallisierenden Sirup liefert, wurde die wss. Lsg. dieses Sirups mit 5%ig. H_2SO_4 gekocht: es resultierte unverändertes *Menthol*. — Diese Thatsachen zeigen, daſs die hydroxylierten Terpene — im Gegensatze zu den isomeren Ketoverbb. — ohne vorausgehende Oxydation zur B. gepaarter Glucuronsäuren befähigt sind. [Vgl. die Erfahrungen von E. Fromm u. Hildebrandt beim Sabinol (Ztschr. physiol. Chem. **33**. 579; C. **1901**. II. 1273).] (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 304—9. 24/12. 1901. Straſsburg. Physiol.-chem. Inst.) Burian.

H. von Soden u. K. Henle, *Über algerisches Rautenöl*. II. Das von den Vff. früher (Pharm. Ztg. **46**. 277; C. **1901**. I. 1006) im obigen Öle aufgefundene *Methylheptylketon* ist das normale Keton. Der Beweis hierfür wurde durch Oxydation des Ketons zu normaler Caprylsäure (mit Br und KOH), sowie Überführung derselben in normales Caprylsäureamid vom F. 105—106° (mittels PCl_5 u. NH_3), ferner durch Umwandlung des Methylheptylketoxims in *normales Heptylamin* (mit h. H_2SO_4 nach Beckmann-Wallach, vergl. Liebig's Ann. **312**. 183; C. **1900**. II. 631) erbracht. Das rohe Methylheptylketoxim läſst sich durch Dest. im Vakuum reinigen u. bildet eine wasserhelle Fl. von Kp_6. 108—109°, D^{20}. 0,882, E. = +14°. Das aus dem Oxim dargestellte normale Heptylamin zeigte den Kp. 153—156°; sein Pikrat, F. 118,5 bis 119,5°, krystallisiert in gelben Nadeln aus einem Gemisch von Ä. + PAe.

Das algerische Rautenöl, welches ebenso wie das gewöhnliche schwach fluoresziert, verdankt seinen vom letzteren abweichenden Geruch hauptsächlich dem gröſseren Gehalt an Methylheptylketon, von dem es ca. zweimal soviel wie Methylnonylketon enthält (Gesamtgehalt an beiden Ketonen ca. 90%). Die in dem Öle vorkommenden, bei ca. 200—210° sd. Ester scheinen hauptsächlich Essigsäureester der den beiden Ketonen entsprechenden sekundären Alkohole zu sein. (Pharm. Ztg. **46**. 1026—27. 25/12. [13/12.] 1901. Leipzig. Lab. v. Heine & Co.) v. Soden.

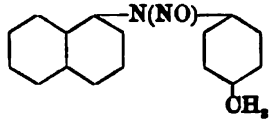
Marcel Descudé, *Über das Methylenchlorbenzoat und Methylendibenzoat*. Die beiden Verbb. entstehen gleichzeitig und in fast gleichen Mengen bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Trioxymethylen in Ggw. von Chlorzink. Das *Methylenchlorbenzoat*, $C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2Cl$, ist eine farblose Fl., Kp_{12}. 120—122°, Kp_{740}. 210°, D^{20}. 1,236, giebt beim Erhitzen mit K-Benzoat quantitativ *Methylendibenzoat*. Letzteres bildet, wenn man es bei 150° mit trockenem NH_3-Gas behandelt, *Methylendibenzamid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, weiſse Nadeln, F. 218°, ll. in sd. A. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1213—14. [25/12.* 1901.]) Hesse.

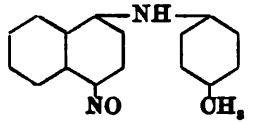
R. Gnehm und Ed. A. Rübel, *Über Derivate des p-Tolyl-α-naphtylamins*. Das zur Darst. des „Nachtblaues" dienende *p-Tolyl-α-naphtylamin* haben Vff. acyliert, sulfoniert und einige andere Derivate dargestellt. — *Acetyl-p-tolyl-α-naphtylamin*, $C_{19}H_{17}ON = p \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_7(\alpha)$. B. Durch Essigsäureanhydrid bei 180° am Rückfluſskühler. Kleine, weiſse oder schwach fleischfarbene Krystalle aus Essigester. F. 124°. In A., Ä., Eg., Bzl., Chlf., CS_2 ll., in W. unl. Wird durch verd. Schwefelsäure, selbst bei 140°, und durch verd. alkoh. Kali nicht verändert, dagegen von sd. 20%igem alkoh. Kali gespalten. — *Benzoyl-p-tolyl-α naphtylamin*, $C_{24}H_{19}ON = p \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_7(\alpha)$. B. Durch Benzoylchlorid bei 130—140°. Hellgelbe Krystalle aus Essigester. F. 140°. In A. zl., in Bzl., Essigester, Eg. ll. Wird durch Lg. verharzt. Ist leichter verseifbar als das Acetylderivat.

Die Sulfonierung des p-Tolyl-α-naphtylamins liefert keine brauchbaren Resultate, besser arbeitet man mit dem Acetylprod. 66%ige Schwefelsäure löst Acetyl-p-tolyl-α-naphtylamin in der Kälte mit grüner Farbe; durch W. fällt das unveränderte Acetylprod. Auf dem sd. Wasserbad erhält man je nach der Dauer des Erhitzens verschiedenartige Gemische von Mono- u. Polysulfosäuren. Monohydratische

Schwefelsäure bildet bei Zimmertemperatur (25°), wenn Erwärmung vermieden wird, nur Acetyl-p-tolyl-α-naphtylaminmonosulfosäure; bei höherer Temperatur entstehen Gemische mit Polysulfosäuren. Derartige Gemische erhält man durch Oleum von 25% Anhydridgehalt schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erwärmen damit erfolgt teilweise Vers. — *Acetyl-p-tolyl-α-naphtylaminmonosulfosäure*, $C_{19}H_{17}O_4NS$. Darst. Die Acetylverb. wird in k. überschüssiges Monohydrat vorsichtig eingetragen und die Lsg. 2 Wochen stehen gelassen, dann in W. gegossen, erwärmt und der unl. Rückstand nochmals mit W. ausgezogen; die Lagg. mit Bariumcarbonat neutralisiert und das Filtrat eingedampft. $(C_{19}H_{16}O_4NS)_2Ba$. Unkrystallinische M. Kalium- und Natriumsalz sind in W. sll. Die Entacetylierung läßt sich nicht durch Verdünnung des Sulfonierungsgemisches auf 37% Säuregehalt und Kochen bewirken, weil dabei die Sulfosäure schleimig ausfällt und vers. wird; sie gelingt am besten durch sd. $^1/_2$-n. alkoh. Kali; die Verss. zur Isolierung des Bariumsalzes der so entstehenden p-Tolyl-α-naphtylaminmonosulfosäure lieferten gelbe Blättchen, die aber mit Kaliumcarbonat und -acetat vermengt waren.

p-Tolyl-α-naphtylaminnitrosamin, $C_{17}H_{14}ON_2$ = I. B. p-Tolyl-α-naphtylamin (10 g), in 50 g Alkohol und 5 g konz. Salzsäure gelöst, wird bei 0° mit 3 g $NaNO_2$ in 6 g W. versetzt; gelber Nd. u. schwarze Schmiere; ersterer geht beim Verdünnen

I. 

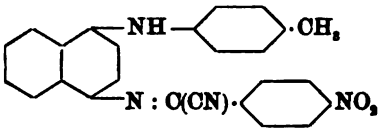
II. 

und Schütteln mit Äther in dieses Mittel über. Schöne, goldgelbe Krystalle aus Äther und Alkohol. F. 102°. In W. unl., in A., Ä., Eg. l. — *p-Nitroso-α-naphtyl-p-tolylamin*, $C_{17}H_{14}ON_2$ = II. B. Aus p-Tolyl-α-naphtylaminnitrosamin in Äther-Alkohol durch alkoh. Salzsäure in der Kälte. Zerlegung des sich abscheidenden Chlorhydrats mit verd. Ammoniak. Blutrote, gekrümmte, derbe Nadeln aus Alkohol. F. 161°. In A., Methylalkohol, Ä., Chlf. ll. Chlorhydrat; braunschwarze, bronzeglänzende Blättchen. F. 173°. Das Chlorhydrat giebt mit β-Naphtol einen Oxazinfarbstoff; durch Reduktion mit Zinkstaub erhält man ein substituiertes Diamin. — *p-Tolylamidonaphtyl-p-cyanazomethin-p-nitrophenyl*, $C_{35}H_{19}O_2N_4$ = III. B. Aus p-Nitrosonaphtyltolylamin und p-Nitrobenzylcyanid in sd. Alkohol unter Zusatz von Sodalsg. Violette, bronzeglänzende Blätter aus Benzol oder braune, glänzende Blätter aus Alkohol. F. 218°. In Ä., Chlf., Eg., Bzl. ll., in A., Lg. weniger l., in W. unl. Wird durch verd. SS. in Nitrobenzylcyanid und Diamin gespalten.

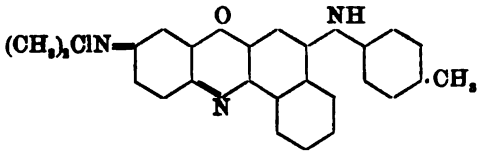
Nitroderivate. *Mononitroacetyl-p-tolyl-α-naphtylamin*, $C_{19}H_{16}O_3N_2$. B. Aus Acetyltolylnaphtylamin durch 1 Mol. konz. Salpetersäure in Eg.; Abscheidung beim Eindampfen. Hellgelbes Krystallpulver aus Eg. und Essigester. F. 240°. In Eg. l., in Essigester swl., in A. wl. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. — *Mononitro-p-tolyl-α-naphtylamin*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. B. Aus dem Acetylprod. durch sd. alkoh. Kali. Feines, gelbes Pulver aus Benzol. F. 114°. Ist verschieden von der durch direkte Nitrierung des p-Tolyl-α-naphtylamins erhältliche Verb. — Die Nitrierung von p-Tolyl-α-naphtylamin in k. Eg. mit 1, 2 und 3 Mol. konz. Salpetersäure liefert braune MM., die zum Teil in Benzol l. sind (Gemenge von Mono- und Dinitroverbb.), zum Teil unl. sind (Trinitroprod.). *Mononitro-p-tolyl-α-naphtylamin*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. B. In Eg. durch 1 Mol. Salpetersäure unter guter Kühlung. Braunes, krystallinisches Pulver aus Benzol durch Ligroin. F. 188°. — *Trinitro-p-tolyl-α-naphtylamin*, $C_{17}H_{12}O_6N_4$. B. In k. Eg. durch überschüssige Salpetersäure; Extraktion des Reaktionsprod. mit sd. Bzl. F. 245°. In den gebräuchlichen Mitteln unl. In Nitrobenzol und, mit dunkelroter Farbe, in wss. Alkalien l. Liefert

in der Schwefelschmelze einen Baumwolle braun färbenden Farbstoff. — Die Synthese von Nitrotolylnaphtylaminen aus Chlornitrotoluolen und α-Naphtylamin oder aus Chlornitronaphtalin und p-Toluidin gelang auf keine Weise.

III.



IV.



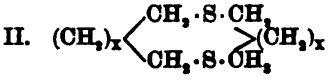
Die Bromierung von p-Tolyl-α-naphtylamin erfolgt am besten in CS_2-Lsg.; man erhält durch ein Mol. Brom ein Monobromid, durch 2, 3 oder 4 Mol. Brom nur schmierige Prodd., durch $5\,Br_2$ ein Tetrabromid, durch $10\,Br_2$ ein Gemisch von Hexabromid und einem zweiten Tetrabromid. *Monobrom-p-tolyl-α-naphtylamin*, $C_{17}H_{14}NBr$. Graues Pulver. F. 220°. In den gebräuchlichen Mitteln unl. Ist gegen Salpetersäure sehr widerstandsfähig. — *Tetrabrom-p-tolyl-α-naphtylamin*, $C_{17}H_{11}NBr_4$. Schöne Krystalle aus Benzol. F. 162°. In A. unl., in Bzl., Chlf., Xylol ll., in Ä. und Eg. zl. — *Hexabrom-p-tolyl-α-naphtylamin*, $C_{17}H_9NBr_6$. Trennung von dem gleichzeitig gebildeten zweiten Tetrabromprod. durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol. Grünlichgelbe, kurze Säulen. F. 185°. In Bzl. und Xylol ll., in Chlf. und Eg. zll., in Ä. swl., in A. unl. Zers. bei längerem Erwärmen auf 115°. — *Tetrabrom-p-tolyl-α-naphtylamin*, $C_{17}H_{11}NBr_4$. — 1—2 mm grofse Tafeln. F. 212°. In Bzl., Chlf., Xylol zll., in Ä. wl., in Eg. swl., in A. unl. Ist beim Erwärmen auf 115° beständig.

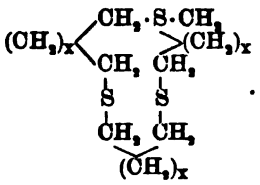
Chinonimidfarbstoffe. Farbbase $C_{25}H_{21}ON_3$. B. Aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak in alkoh. Lsg. Feine, braunrote Nädelchen. F. 199°. In W. unl., in k. A. wl. Chlorid, $C_{25}H_{22}ON_3 \cdot Cl$ = IV. *(Tolyliertes Nilblau.)* B. Aus p-Tolyl-α-naphtylamin u. Nitrosodimethyl-m-amidophenol in h. Eg., oder aus Meldolablau durch p-Toluidin in sd. A. Krystalle aus A.; in Eg. und A. l., in reinem W. etwas l. Die tiefblaue alkoh. Lsg. wird beim Verdünnen violett u. schliefslich rosa. — *Farbbase* $C_{27}H_{25}ON_3$. B. Aus der alkoh. Lsg. des Chlorids durch NH_3. Grünschillernde Nädelchen. F. 209,5°. In W. unl., in Alkohol rotviolett l. Chlorid, $C_{27}H_{26}ON_3 \cdot Cl$. *(Tolyliertes Äthylnilblau.)* B. Aus p-Tolyl-α-naphtylamin u. Nitrosodiäthyl-m-amidophenol in h. A. oder Eg.; auch aus Diäthylnaphtophenoxazimiumchlorid (Äthylmeldolablau) und p-Toluidin in sd. A. Krystalle aus A. In W. etwas l., in A. u. Eg. ll. Die blaue alkoh. Lsg. wird beim Verdünnen weinrot. Vff. haben diese Farbstoffe spektroskopisch untersucht und die mit der Zus. auftretenden Veränderungen der Absorptionsspektra in Übereinstimmung mit den von FORMÁNEK aufgestellten Regeln gefunden. (J. pr. Chem. [2] **64**. 497—517. 16/12. 1901. Zürich. Techn.-chem. Lab. des Polytechnikums.) RASSOW.

A. Kötz u. Otto Sevin, *Zur Kenntnis mehrgliedriger heterocyklischer Verbindungen.* (1. Mitteilung.) Zur Darst. *mehrgliedriger heterocyklischer Verbindungen*, die Schwefel im Ring enthalten, kann man Alkalimonosulfide auf Dihaloide, welche die beiden Halogenatome an verschiedenen Kohlenstoffatomen enthalten, einwirken lassen:

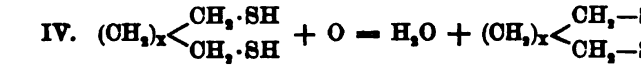
$$\text{I.}\quad (CH_2)_x\!<\!\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\!>\!S = 2KBr + (CH_2)_x\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!S.$$

Bei dieser Rk. können aber auch mehrere Moleküle Dihaloid mit mehreren Alkalisulfidmolekülen sich umsetzen, so dafs vielgliedrige Verbindungen (II., III. etc.) entstehen:

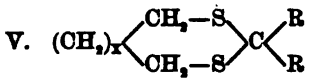
II. 

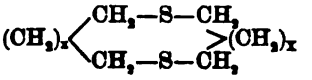
III. 

Man kann ferner den Ringschluſs durch Verkettung zweier Schwefelatome bewirken, indem man zweiwertige Merkaptane oxydiert:

IV. 

Auch hier können durch Verkettung mehrerer Moleküle kompliziertere Gebilde entstehen. Zweiwertige Merkaptane können ferner mit Aldehyden und Ketone kondensiert werden und dabei ringförmige Merkaptale (V.) und Merkaptole oder deren Polymere liefern. Zu analogen Verbb. führt die Umsetzung der Natriummerkaptane

V. 

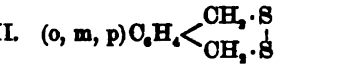
VI. 

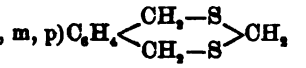
mit Dihalogenmalonsäure, Dihalogenessigsäure, Phosgen u. a. Cyklische Sulfide (VI.) entstehen ferner aus zweiwertigen Merkaptanen u. Dihaloiden, deren beide Halogenatome an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind.

Über die Darst. derartiger Verbb. hat einerseits AUTHENRIETH mit WOLFF und HENNINGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1389; **34**. 1772; C. **99**. II. 34; **1901**. II. 216), andererseits KÖTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 729; C. **1900**. I. 854) berichtet. Vff. gedachten festzustellen, wie groſs die Tendenz zur B. von schwefelhaltigen Ringen mit sieben oder mehr Gliedern sei, und untersuchten, ob man mit Hilfe der drei *Xylylensulfhydrate* Ringe von 7—14 Atomen oder Polymere erhält. Aus den bisher publizierten Verss. zur Darst. cyklischer Sulfide ergiebt sich, daſs Fünf- und Sechsringe sich leicht bilden, daſs die Verss. zur Darst. von Drei- und Vierringen in den meisten Fällen zu Sechs- und Neun- oder Acht- und Zwölfringen führen [ausgenommen ist nur das *Bisthioaceton*, $(CH_3)_2 \cdot C{<}^{S}_{S}{>}C(CH_3)_2$], u. daſs die Angaben über die bisher als sieben- oder achtgliedrige Verbb. angesprochenen cyklischen Disulfide nicht genügen, um festzustellen, ob bei deren Bildung die Polymerisation ausgeschlossen ist.

Die drei *Xylylensulfhydrate* lassen sich zu cyklischen Disulfiden oxydieren und gestatten auch den Ringschluſs durch Dihaloide; die Prodd. sind aber teilweise amorph und ölig. Die Molekulargewichtsbestimmung lieſs sich nicht immer mit Erfolg ausführen, da manche Verbb. nur in Phenol oder Nitrobenzol l. sind. Es wurde aber die B. von Ringsystemen mit bis zu 42 Gliedern nachgewiesen.

Experimentelles. *Xylylendisulfide*, $C_8H_8S_2$ = VII. Es gelang bisher nur

VII. 

VIII. 

die Darst. der m- u. p-Verb. aus den entsprechenden Xylylensulfhydraten; aus dem o-Sulfhydrat erhält man nur eine zähe Schmiere. Die Gewinnung der Disulfide erfolgt durch Oxydation der Sulfhydrate mit äther. Bromlsg. Die Einw. von Luft auf die ammoniakalische Lsg. der Sulfhydrate verläuft nicht glatt. — *m-Xylylendisulfid* (7-Ring). Weiſs, amorph. F. 115—116°. — *p-Xylylendisulfid* (8-Ring). Weiſs, amorph. F. 168—169°. — *Verb.* $C_8H_{10}S_2$ = VIII. B. Aus o-Xylylensulf-

hydrat und alkoh. Natriumäthylat durch Methylenjodid in der Kälte. Dicke, durchsichtige, geruch- u. farblose Krystalle aus Chlf. F. 152—153°. — *Verb.* $C_9H_{10}S_2$ = VIII. B. Aus m-Xylylensulfhydrat, alkoh. Natriumäthylat und Methylenjodid; Reinigung durch Ausziehen mit w. A. und mit Ä. Weifses, amorphes, geruchloses Pulver aus Bzl. durch A. und Ä. F. 73°. In Chlf. l. — *Verb.* $C_9H_{10}S_2$ = VIII. B. Aus p-Xylylensulfhydrat, Natriumäthylat und Methylenjodid. Weifses, amorphes, geruchloses Pulver. F. 149—150°. — *Verb.* $C_{10}H_{12}S_2$ = IX. B. Aus p-Xylylensulfhydrat, Natriumäthylat und Äthylenbromid. Weifse, amorphe Substanz. F. 113 bis 114°. In Chlf. ll., in Ä. wl., in PAe., Bzl., Eg., A. fast unl. — *Verb.* $C_{11}H_{14}S_2$ = X.

IX. $p\text{-}C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdot S\cdot CH_2\\ CH_2\cdot S\cdot CH_2\end{cases}$ X. $p\text{-}C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdot S\cdot CH_2\\ CH_2\cdot S\cdot CH_2\end{cases}>CH_2$

B. Aus p-Xylylensulfhydrat, Natriumäthylat und Trimethylenbromid als zähe M. Weifses, amorphes, geruchloses Pulver aus Chlf. durch PAe. F. 55—56°. Ist nur in Chlf. l. — *Verb.* $(C_{10}H_{14}S_2)_2$. B. Aus p-Xylylensulfhydrat, Natriumäthylat und p-Xylylenbromid. Gelbe, amorphe M. F. 192—193°. In Chlf. fast unl., in W., A., Ä., PAe., CS_2, Eg. unl. Ist nach der Molekulargewichtsbestimmung ein Derivat eines 42-Ringes. (J. pr. Chem. [2] **64**. 518—29. 16/12. 1901. Göttingen.) Rassow.

J. Troeger, *Über Amidolophine.* Das vom Vf. früher dargestellte aliphatische Analogon des *Lophins* (I.), die Base $C_9H_{10}N_2$ = II., ist von deutlich ausgeprägt alkaloidartigem Charakter (J. pr. Chem. [2] **50**. 446; C. **95**. I. 19); ebenso ist das Amarin (III.), welches um zwei Wasserstoffatome reicher ist als Lophin, eine starke,

I. $C_6H_5\cdot C=C\cdot C_6H_5$ (N:C·NH, C_6H_5)

II. $CH_3\cdot CH_2\cdot C=C\cdot CH_2\cdot CH_3$ (N:C·NH, $CH_2\cdot CH_3$)

III. $C_6H_5\cdot C=C\cdot C_6H_5$ (HN·CH·NH, C_6H_5)

giftige Base. Vf. hat gefunden, dafs auch durch die Einführung von Amidogruppen der basische Charakter des Lophins erhöht wird. *Amidolophine* gewinnt man aus *Nitrolophinen*, die sich synthetisch aus Benzil, Ammoniak u. Nitrobenzaldehyd darstellen lassen:

IV. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CO\\ C_6H_5\cdot CO\end{matrix} + \begin{matrix}NH_3\\ NH_3\end{matrix} + COH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\cdot C-NH\\ C_6H_5\cdot C-N\end{matrix}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2.$

Eine Trennung der Nitrolophine von Nebenprodd. gelang nur in der m-Reihe, dagegen konnten aus den Rohprodd. auch in der o- und p-Reihe durch Reduktion die alkaloidähnlichen Amidolophine gewonnen werden. Die freien Basen oxydieren sich leicht.

Die Einw. von m-Nitrobenzaldehyd auf Benzil in Ggw. von Ammoniak verläuft relativ am besten, wenn man 3,4 g Aldehyd mit 5,2 g Benzil und überschüssigem 10%igem Ammoniak einen Tag auf 180° erhitzt. Der feste, gelbe Rohrinhalt wird mit k. Ä. extrahiert, dabei geht in den Ä. *Benzilam*, $C_{21}H_{15}ON$, über; gelblichweifse Nadeln aus A., F. 113—115°. Der in Ä. unl. Rückstand ist *m-Nitrolophin*, $C_{21}H_{15}O_2N_3$ = IV. Eigelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Schm. bei 295° noch nicht. Ist in den organischen Lösungsmitteln so gut wie unl. — *m-Amidolophin*, $C_{21}H_{17}N_3$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C-N\\ C_6H_5\cdot C-NH\end{matrix}>C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. B. Aus der Nitroverb. durch Zinn und rauchende Salzsäure in w. Eg.; Fällung der konz. Lsg. des Chlorhydrats mit Ammoniak. Weifse, weiche, filzige Krystallmasse aus A. durch W. Bräunt sich bei

280°, F. 290° unter Zers. In A., Essigester, Eg. ll., in k. A. wl., in W. unl. Giebt Alkaloidrkk.: Mit Phosphorwolframsäure schmutzige, amorphe Fällung, mit Kaliumwismutjodid rotbraune Fällung, mit Kaliumquecksilberjodid weifser Nd., mit Kaliumzinkjodid dunkelgelber Nd., Bleiessig weifser Nd., Jodjodkalium dunkelbrauner, krystallinischer Nd. Salze. Das neutrale Chlorhydrat ist eine schleimige, all. M., die sich in Ggw. von verd. Salzsäure schnell in das saure Salz umwandelt. $C_{21}H_{17}N_3 \cdot 2HCl$; büschelförmig vereinigte Krystallnadeln, die beim Waschen mit W. etwas Salzsäure verlieren. $(C_{21}H_{17}N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$; fleischfarbene, amorphe Fällung aus der wss. Lsg. des neutralen Chlorhydrats. Goldsalz; amorpher, brauner Nd.; zers. sich beim Erwärmen mit W. — $C_{21}H_{17}N_3 \cdot HNO_3$; schöne, glänzende Krystallnadeln; in verd. HNO_3 wl. — Sulfat, sternförmig gruppierte Krystalle. — Pikrat, $C_{21}H_{17}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$; braungelbe, büschelförmig angeordnete Nadeln aus A.; F. 200° unter Zers. Tetrajodid, $C_{21}H_{17}N_3 \cdot HJ_4$; sternförmig gruppierte, braune Nadeln aus der Lsg. des Chlorids mit Jodjodkaliumlsg.; Zers. über 200°. — Die Einw. von Methyljodid in methylalkoh. Lsg. bei 100° führt beim m-Amidolophin zu einer stark jodhaltigen Verb.; rotbraune, glänzende Krystallblätter, deren Analyse zur Formel $C_{21}H_{15}N_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot HJ_3 + H_2O$ führte. — Salpetrige Säure lieferte ein krystallinisches, hellbräunliches Prod., wahrscheinlich *m-Oxylophin*, $C_{21}H_{16}ON_2$; in Alkalien l.

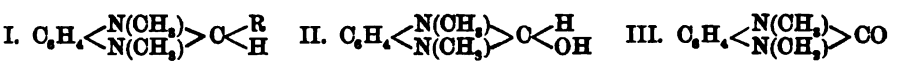
Bei der Einw. von p-Nitrobenzaldehyd und Ammoniak (10%ig) auf Benzil bei 180° erhält man ein blutrotes Pulver, aus dem *p-Nitrolophin*, $C_{21}H_{15}O_2N_3$, wegen seiner Löslichkeit nur unter sehr grofsen Verlusten isoliert werden kann. Das Rohprod. wird daher direkt in Eg. durch Zinn und Salzsäure reduziert; die mit W. verd. Lsg. giebt an Ä. Benzilam ab, die wss. Lsg. wird mit Salzsäure bis zur Krystallisation des Chlorhydrats abgedampft, das Chlorhydrat in A. aufgenommen u. die Base mit alkoh.-wss. Ammoniak gefällt. *p-Amidolophin*, $C_{21}H_{17}N_3$. Kleine, weifse Krystallnadeln. Zers. über 180°. In k. A. ll., in Ä. wl., in W. unl. Fällt aus der wss. Lsg. seines Chlorhydrats durch wss. Ammoniak als schleimige, leicht oxydierbare M. Bildet mit verd. Salzsäure eine ölige, in W. ll. M. (neutrales Chlorhydrat), die beim Stehen mit Salzsäure in das krystallinische saure Salz übergeht. $C_{21}H_{17}N_3 \cdot 2HCl$. Kleine, bisweilen etwas gefärbte Krystalle; in W. wl. — Platinsalz, schmutzig braungelbe Fällung. — Goldsalz, dunkelbrauner Nd. — Nitrat, weifse Krystallnadeln. Sulfat, asbestähnliche, feine, büschelförmig angeordnete Nadeln. Perjodid, schöne, dunkelbraune Krystalle.

Das bei Einw. von o-Nitrobenzaldehyd und Ammoniak auf Benzil entstehende o-Nitrolophin läfst sich ebenfalls nicht isolieren; das Rohprod. wird wie bei der p-Verb. reduziert u. verarbeitet. *o-Amidolophin*, $C_{21}H_{17}N_3$. Weifse Krystallm. aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrats durch Ammoniak und W. Fällt aus der wss. Lsg. schleimig u. ist leicht oxydierbar. Saures Chlorhydrat, $C_{21}H_{17}N_3 \cdot 2HCl$; feine, weifse, bisweilen bläuliche Krystallnadeln.

Käuflicher *p-Amidobenzaldehyd* reagiert zwar mit Ammoniak u. Benzil, p-Amidolophin scheint aber nicht zu entstehen. (J. pr. Chem. [2] **64**. 536—46. 16/12. 1901. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) RASSOW.

O. Fischer und **M. Rigaud**, *Über Benzimidazole*. Wiederholte Verss. (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 930; C. **1901**. I. 1103), im Benzolkern substituierte Benzimidazole, z. B. das Tolimidazol, in zwei nach der Lagerung der Kohlenstoffstickstoffdoppelbindung verschiedenen Isomeren zu erhalten, schlugen fehl: Beim Entäthylieren der beiden isomeren *N*-Äthylderivate genannter Base bildete sich dasselbe Tolimidazol. Es handelt sich bei letzterer Base demzufolge um virtuelle Tautomerie im Sinne v. PECHMANN's. — Die Aufspaltung der *N,N'*-dialkylierten Imidazole durch Natronlauge wird erschwert durch am μ-Kohlenstoffatom befindliche Radikale und durch Substituenten im Benzolkern (schon zwei Methylgruppen verhindern sie völlig);

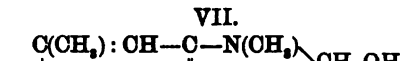
auch an den beiden N-Atomen haftende Radikale wirken je nach ihrer Größe verzögernd. — Verbb. vom Typus I. sind leicht spaltbar; dagegen werden die zugehörigen Carbinolbasen, ausgenommen wenn R = H ist (II.), nur schwer aufgespalten;



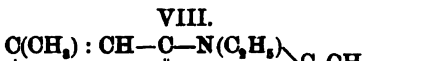
andererseits wird das leicht spaltbare Carbinol (II.) durch Oxydation zum Keton (Dimethylphenylenharnstoff; III.) zu einer sehr beständigen Substanz. — Ob die Salze des aus dem *N,N'-Dimethylbenzimidazoljodid* (IV.) entstehenden *N,N'-Dimethyldihydrobenzimidazolols* (II.; l. c.) das Halogen an N oder C gebunden enthalten, ist noch fraglich; mit HJ lieferte die Carbinolbase das Jodmethylat IV. vom F. 144° zurück. — Das durch Aufspaltung von II. leicht erhältliche *symm. Dimethyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH\cdot CH_3)_2^{1,2}$, giebt mit Aldehyden Kondensationsprodd. des Typus V., welche durch SS. oder Alkalien, oft auch schon durch W., wieder in die Komponenten gespalten werden. — *Benzaldehydverbindung*, $C_{16}H_{16}N_2$. Prismen aus wenig Holzgeist,

F. 102—103°; sll. in Ä., A., Holzgeist. — *Salicylaldehydverbindung*, $C_{15}H_{16}ON_2$. Glänzende, kurze Säulen aus Holzgeist, F. 155°. — Durch Kochen von o-Aminodiphenylamin, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$, mit der doppelten Menge Ameisensäure, bis die rote $FeCl_3$-Rk. des Diamins verschwunden ist (ca. 4 Stdn.), u. Destillieren des Prod. erhält man das *N-Phenylbenzimidazol* (VI.); konzentrisch gruppierte Nadeln aus Lg., F. 97°; ll. in AA.; wl. in W. — Pt-Salz, $(C_{13}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$. Rotgelbe, flache Prismen oder Blättchen aus verd. Salzsäure. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_{13}H_{11}N_2Cl\cdot HgCl_2$. Spießige Krystalle aus verd. A. — Pikrat, $C_{13}H_{10}N_2\cdot C_6H_3O_7N_3$. Haarförmige Nädelchen aus verd. A.; dieselben lösen sich nach 4—6-tägigem Stehen in der Fl. wieder auf, und dann krystallisieren hellgelbe, kurze Säulen aus. — *Jodmethylat*, $C_{13}H_{10}N_2\cdot CH_3J$. Blättchen aus W.; wird von h. Natronlauge in *N-Phenyl-N'-methyldihydrobenzimidazolol*, $C_{14}H_{14}ON_2$, umgewandelt. Flache Säulen aus verd. A., F. 168°; in kons. Schwefelsäure mit violettroter Farbe l., welche bei stärkerem Erhitzen oder Zufügen von W. verschwindet. Durch Kochen mit Natronlauge wird das Carbinol langsam unter B. von *symm. Methylphenyl-o-phenylendiamin*, $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$, aufgespalten. Dickfl., wl., hochsd. Öl; die Lsgg. der Base und ihrer Salze färben sich durch Oxydation violett; $FeCl_3$, H_2PtCl_6 oder HNO_3 erzeugen einen tief violettroten Farbstoff. — Chlorhydrat, $C_{13}H_{14}N_2\cdot HCl$. Nadeln aus verd. Salzsäure. — 4,5-Diamino-1,3-xylol (F. 78°) ergiebt mit Ameisensäure das *1,3-Dimethylbenzimidazol*, $(CH_3)_2C_7H_4N_2$. Aus wss. Holzgeist oder wenig Chlf. + Lg. silberglänzende Blättchen, F. 175°. — Chlorhydrat. Voluminöse Nadeln aus W.; giebt mit $FeCl_3$ keine Rk. — Pt-Salz, $(C_9H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbige Nadeln aus Salzsäure; wl. in k. W. — Pikrat, $C_9H_{10}N_2\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus verd. A.; wl. in W. — Durch Erhitzen der Base mit CH_3J in Holzgeist entstehen das in W. sll. *1,3-Dimethylbenzimidazoljodmethylat*, $(CH_3)_2C_7H_4N_2\cdot CH_3J$, und das wl. *1,3,N-Trimethylbenzimidazoljodmethylat*, $(CH_3)_3C_7H_3N_2\cdot CH_3J$. Letzteres bildet sich fast ausschließlich durch mehrstündiges Erhitzen der Mischung auf 130°; Nadeln, F. 278—279°; die aus W. anschießenden Nadeln enthalten Krystallwasser, das bei 110° entweicht. Aus der h. wss. Lsg. fällt Natronlauge das *1,3,N,N'-Tetramethyldihydrobenzimid-*

VII.



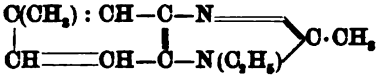
VIII.

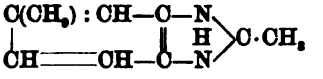


azolol (VII.); schiefe Prismen aus Lg., F. 135°; wl. in h. W.; durch sd. Natron-

lauge nicht spaltbar; schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Aus dem ll. Jodmethylat scheidet Kalilauge dagegen *1,3,N-Trimethylbenzimidazol*, $(CH_3)_3C_7H_3N_2$, ab; Prismen aus Lg., F. 70°; zerfließt in W. unter Hydratbildung. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{11}N_2)_2H_2 \cdot PtCl_6$. Rötlichgelbe Nadelbüschel aus verd. Salzsäure.

Die von HÜBNER (LIEBIG's Ann. **210**. 351) aus Äthenyl-3,4-toluylendiamin und Jodäthyl erhaltene (α-)Base vom F. 93° muſs Formel VIII. haben, da sie von der (β-)Verb. (IX.) aus Äthyl-3,4-toluylendiamin u. Eg. verschieden ist (vgl. O. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 201; C. **93**. I. 525). Zur definitiven Sicherstellung dieser Thatsache wurden beide Isomere eingehender untersucht. Zur Gewinnung der

IX. 

X. 

α-Base wurde das Ag-Salz des p-Nitro-m-kresols, $(NO_2)^4(OH)^5C_6H_3(CH_3)^1$, mit Jodäthyl behandelt, der so gewonnene *p-Nitro-m-kresoläthyläther*, $(NO_2)^4(OC_2H_5)^5C_6H_3 \cdot (CH_3)^1$, flache Prismen aus PAe., F. 55°, lieferte durch zehnstündiges Erhitzen mit alkoh. Äthylaminlsg. auf 165—170° fast quantitativ das *p-Nitro-m-äthyltoluidin*, $(NO_2)^4(C_2H_5 \cdot NH)^5C_6H_3(CH_3)^1$; gelbrote Nadeln aus verd. A., F. 60°. — Von Sn + HCl wurde der Nitrokörper zum *m-Äthyl-o-toluylendiamin*, $(NH_2)^4(C_2H_5 \cdot NH)^5C_6H_3 \cdot (CH_3)^1$, reduziert; sollange Nadeln aus PAe., F. 59°; die feuchte Base färbt sich an der Luft violett und giebt mit $FeCl_3$ ein tiefrotes Oxydationsprod. Durch längeres Kochen mit Eg. geht sie in das *α-μ-Methyl-N-äthyl-m-tolimidazol* (VIII.) über, das sich als identisch mit der HÜBNER'schen Base erwies. Prismatische Krystalle aus PAe., F. 93°. — Au-Salz, $C_{11}H_{14}N_2 \cdot HAuCl_4$. Goldgelbe Prismen aus verd. A., F. 142 bis 143°. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln, F. 190°. — Pikrat, Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 232—233°; zl. — Das isomere *β-μ-Methyl-N-äthyl-m-tolimidazol* (IX.) wurde aus 4-Äthyl-3,4-toluylendiamin, $(C_2H_5 \cdot NH)^4(NH_2)^5C_6H_3(CH_3)^1$, u. Eg. bereitet; dünne Nadeln aus PAe., F. 86—87°; sll. in Ä., A., Bzl.; wl. in W.; stark hygroskopisch, — Der von SCHILLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 200) angegebene F. 165—166° ist falsch; sein mit Acetanhydrid dargestelltes Präparat enthielt wahrscheinlich viel Diacetyl-4-äthyl-3,4-toluylendiamin, $C_{15}H_{18}O_2N_2$, beigemengt. Diese Verb. ist, im Gegensatz zu dem Imidazolderivat, in k. verd. Schwefelsäure unl.; derbe Kryställchen aus A., F. 177°. — Salze der β-Base: Pt-Salz, $(C_{11}H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Rötlich gelbe, wl. Prismen aus verd. Salzsäure; zers. sich bei 251°. — Au-Salz, $C_{11}H_{14}N_2 \cdot HAuCl_4$. Gelbe Büschel aus verd. Salzsäure, F. 129—130°. — Chlorhydrat. Prismen aus wenig A. + Ä.; sll. — Ll. sind auch das Sulfat und das bei 133° schmelzende Nitrat. — Pikrat. Hellgelbe, flachprismatische Kryställchen aus viel A., F. 260 bis 261°; swl. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Lange Nadeln, F. 149—150°; ll. — Durch Erhitzen ihrer Chlorhydrate zum Sieden geben die beiden isomeren Basen $C_{11}H_{14}N_2$ unter Entw. von Chloräthyl das bereits bekannte *Äthenyl-3,4-toluylendiamin* (X.) vom F. 203° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4202—9. 28/12. [6/12.] 1901. Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

P. Walden, *Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs*. Seit der Entdeckung der Verb. des Methyläthers mit Chlorwasserstoff haben sich die Anzeichen dafür gemehrt, daſs der Sauerstoff vierwertig sein kann u. in diesen Verbb. basische Eigenschaften besitzt. Neue Beweise dafür sind durch die Unterss. von BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2679. 3612; C. **1901**. II. 973. 1249) am *Dimethylpyron* geliefert worden. Es kam aber darauf an, den Nachweis zu führen, daſs die salzartigen Verbb. des Dimethylpyrons nicht bloſse Molekularverbb. sind, sondern daſs sie auch in Lagg. existieren. Dieser Nachweis wurde von dem Vf. auf physiko-chemischem Wege erbracht. Wenn Dimethylpyron in wss. Lsg. basische

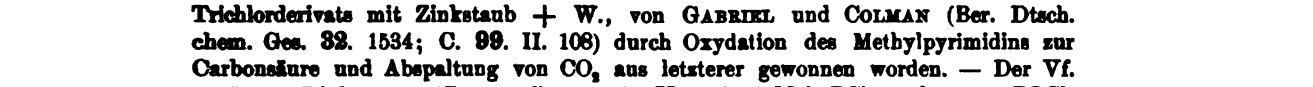
Eigenschaften besitzt, mußten diese daran erkannt werden, daß durch Dimethylpyron der Rückgang der Birotation des Traubenzuckers beschleunigt wird. Der Versuch ergab, daß in Dimethylpyronlsg. die Birotation kaum schneller zurückgeht als in W. Das Dimethylpyron ist demnach jedenfalls schwächer als Anilin. Die Lsgg. von Violursäure in W. werden durch Dimethylpyron nicht in der Farbe geändert. Auch daraus geht hervor, daß Dimethylpyron, wenn überhaupt eine Base, jedenfalls äußerst schwach ist. Dagegen ergab sich ein sicherer Beweis für die Basizität des Dimethylpyrons daraus, daß durch Zusatz von Dimethylpyron zu wss. Pikrinsäurelsg. die Verteilung der Pikrinsäure zwischen W. und Bzl. zu Gunsten des ersteren verschoben wird. Es wird also durch Dimethylpyron die Pikrinsäure unter Salzbildung in der wss. Lsg. zurückgehalten.

Zu gleichem Ergebnis führten die Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen wss. Lsg. von Dimethylpyron auf Zusatz steigender Mengen Salzsäure. Es wird durch sie das Dimethylpyron zum Teil in das Chlorid übergeführt. Es läßt sich aus der Gefrierpunktserniedrigung die hydrolytische Spaltung des salzsauren Dimethylpyrons und damit die Dissociationskonste des Dimethylpyrons bestimmen. Sie ist $3{,}10^{-4}$, also nur $2^1/_2$ mal so groß als die des W. Die Leitfähigkeit des Dimethylpyrons wurde in fl. Schwefeldioxyd, in Acetonitril und in W. bestimmt. In ersterem leitet Dimethylpyron ziemlich gut. In Acetonitril ist die Leitfähigkeit sehr gering. Auch die Leitfähigkeit der Tribromessigsäure ist in Acetonitril sehr klein. Dagegen leitet die gemeinsame Lsg. beider besser. Das in ihr enthaltene Salz zerfällt aber, wie die Leitfähigkeit ergiebt mit zunehmender Verdünnung und auch bei bloßem Stehen. In W. leitet Dimethylpyron sehr schlecht, aber immerhin besser als Harnstoff. Es wurde ferner der Einfluß untersucht, den der Zusatz von einem Molekül Dimethylpyron oder von einem Überschuß desselben auf die Leitfähigkeit von 1 Mol. Pikrinsäure bei verschiedenen Verdünnungen ausübt. Es ergab sich, daß in $^1/_{16}$ n. Lsg. nur etwa 90% des pikrinsauren Dimethylpyrons hydrolytisch gespalten sind. Daraus ergiebt sich die Dissociationskonstante des Dimethylpyrons genauer als oben zu $2{,}4 \times 10^{-14}$. Sie ist also größer als für Harnstoff, Taurin und W., kleiner als für Betaïn, Asparagin, Leucin und Glykokoll, weit kleiner als für Anilin und Ammoniak. — Das Dimethylpyron wirkt gegen starke Basen als S. Aus der Leitfähigkeit seiner Lsgg. in Natronlauge ergiebt sich die Affinitätskonstante des Dimethylpyrons als Säure zu $0{,}88 \cdot 10^{-14}$. Es ist also Dimethylpyron eine Verb. von amphoterem Charakter. — In der Reihe der Elemente greift der basische Charakter mit Sauerstoff in die sechste, mit Mangan in die siebente Gruppe über. Auch Borsäure, Kieselsäure, Tellursäure können als Basen oder amphotere Körper angesprochen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4185—4202. 28/12. 1901. Riga. Physiko-chem. Lab. d. Polytechnikums.) BODLÄNDER.

P. Pfeiffer, *Eisenchlorürpyridin*. Metallisches Eisen beschleunigt die Auflösung von violettem Chromchlorid in Pyridin und in W. — Wird die nach längerem Erhitzen von Eisen und $CrCl_3$ mit Pyridin erhaltene Lsg. von dem gleichzeitig entstandenen amorphen Nd. [$Cr(OH)_3$?] abfiltriert, so scheiden sich beim Erkalten durchsichtige, hellgrüne Prismen ab, die an der Luft gelblichweiß und braun werden, dagegen in einer Pyridinatmosphäre beständig sind. In W., Chlf. und Pyridin sind die Krystalle l. — Die Analyse ergab für das Verhältnis Fe : Cl die Werte 1 : 1,95, 1 : 1,93 u. 1 : 1,97, für das Verhältnis Fe : C_5H_5N 1 : 3,18. Vermutlich ist der Stoff mit dem von REITZENSTEIN (Z. anorg. Ch. **18**. 284; C. **99**. I. 290) beschriebenen identisch. (Z. anorg. Ch. **29**. 138—39. 14/12. [Sept.] 1901. Zürich.) BÖTTGER.

W. O. Emery, *Über Derivate des Pyrimidins*. Das Pyrimidin (I.) ist von GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3666; C. **1901**. I. 378) durch Reduktion seines

Trichlorderivats mit Zinkstaub + W., von GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1534; C. **99**. II. 108) durch Oxydation des Methylpyrimidins zur Carbonsäure und Abspaltung von CO_2 aus letzterer gewonnen worden. — Der Vf. erwärmte *Dialursäure (Tartronylharnstoff)* (II.) mit 4 Mol. PCl_5 und etwas $POCl_3$



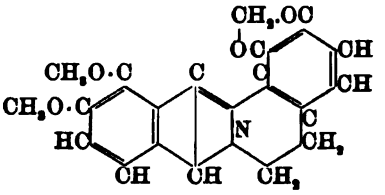
bis zur Beendigung der HCl-Entw. und erhitzte das Prod. dann noch $^1/_2$ Stunde im Rohr auf 120°. Das so gewonnene *Tetrachlorpyrimidin* (III., perlmutterglänzende, scharf campherähnlich riechende Blättchen aus Methylalkohol; F. 70°) erwies sich mit der Substanz identisch, welche CIAMICIAN u. MAGNAGHI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3444) auf analogem Wege aus Alloxan (IV.) bereitet haben. — Das Tetrachlorpyrimidin läfst sich unzersetzt über Zinkstaub destillieren und wird auch von Na-Amalgam nicht angegriffen; von HJ + P wird es zers.; mit NaJ in A. längere Zeit auf 100° erhitzt, liefert es ein Gemisch von *Dichlordijodpyrimidin*, $C_4Cl_2J_2N_2$, und *Trichlorjodpyrimidin*, $C_4Cl_3JN_2$, von welchen das erstere in Methylalkohol schwerer l. ist. Verb. $C_4Cl_2J_2N_2$: Nädelchen aus Methylalkohol; F. 159°; ll. in Ä. — Verb. $C_4Cl_3JN_2$. Aus Nadeln bestehende, gelbliche Warzen aus wenig Methylalkohol; F. 93—94°; ll. in A., Ä. — *Tetrabrompyrimidin*, $C_4Br_4N_4$, aus Dialursäure, PBr_5 und etwas $POCl_3$. Krystalle; F. 165—166°; wl. in k. A.; mit Wasserdampf viel schwerer flüchtig als das Tetrachlorderivat. — Durch Kochen mit Zinkstaub und W. liefs sich letzteres, wie auch die übrigen Halogenverbb., zu *Pyrimidin* (I.) reduzieren, das aus dem wss. Destillat als $HgCl_2$-Doppelsalz gefällt und dann durch konz. Schwefelnatriumlsg. in Freiheit gesetzt wurde. Narkotisch riechendes Öl, bezw. bei 21° schm. Krystallmasse; Kp. 124°; mit W. in jedem Verhältnis mischbar; die wss. Lsg. reagiert gegen Lakmus neutral. — Au-Doppelsalz, $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$. Haufwerk feiner Nädelchen; F. 226°. — Pikrat, $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Seidenglänzende, gelbe Nadeln; F. 156°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4178—81. 28/12. [Nov.] 1901. Crawfordsville.)
STELZNER.

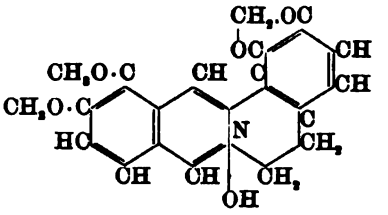
S. Ruhemann, *Über den Dioxycinchomeronsäureester*. Der Vf. macht darauf aufmerksam, dafs er in Gemeinschaft mit STAPLETON den von ERRERA u. PERCIABOSCO kürzlich (siehe S. 48) beschriebenen *Dioxycinchomeronsäureester*, $C_{11}H_{13}O_6N$, schon vor zwei Jahren (J. Chem. Soc. London **77**. 250; C. **1900**. I. 547. 817) durch Einw. von NH_3 auf Propylentetracarbonsäureester dargestellt hat. Die damalige Angabe des F. (161—162°) ist neuerdings durch Wiederholung der Bestimmung bestätigt worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4165. 28/12. [2/12.] 1901. Cambridge. Gonville und Caius College.) PRAGER.

J. Gadamer, *Über die Beziehungen des Canadins zum Berberin*. Nach E. SCHMIDT geht das Canadin, $C_{20}H_{21}NO_4$, durch Behandlung mit Jod in alkoh. Lsg. in Berberin, dieses aber durch Reduktion mittels Zink und verd. H_2SO_4 nicht wieder in Canadin, sondern in das isomere Hydroberberin über. Die zwischen dem stark linksdrehenden *Canadin* und dem inaktiven *Hydroberberin* bestehende Isomerie ist eine rein physikalische, denn es gelang dem Vf., das Hydroberberin mit Hilfe von o-Bromcamphersulfonsäure in das *l-* und *d-Canadin* zu spalten, von welchen die l-Modifikation sich als völlig identisch mit dem naturellen Canadin erwies. Indessen war die Spaltung keine quantitative, vielmehr konnten im Maximum nur 25% des Hydroberberins zerlegt werden. — Naturelles l-Canadin: F. 132—133°, $[\alpha]_D$ bei 20° = —298,05° (0,2517 g gel. zu 24,9446 ccm Chlf.), durch Spaltung erhaltene l-Base: F. 132—133°, $[\alpha]_D$ bei 20° = —298,2° (0,2520 g gel. zu 24,9446 ccm Chlf.),

durch Spaltung erhaltene d-Base: F. 139—140°, $[\alpha]_D$ bei 20° = +297,43° (0,2537 g gel. zu 24,9446 ccm Chlf.).

Diese Spaltung des Hydroberberins in l- und d-Canadin steht in Übereinstimmung mit der Theorie und der von PERKIN für das Hydroberberin aufgestellten Konstitutionsformel. Anders verhält es sich dagegen mit der *Perkin'schen Berberinformel* (I.).

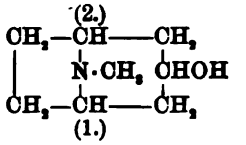
I. 

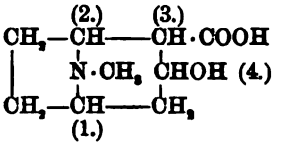
II. 

Diese enthält ebenfalls ein a. Kohlenstoffatom; das im pflanzlichen Organismus entstehende Berberin müfste demnach auch optisch aktiv sein, während es thatsächlich inaktiv ist. Vf. kommt auf Grund theoretischer Erwägungen und experimenteller Unterss. zu dem Schlufs, dafs das *freie Berberin* eine quaternäre Base ist und ihm die Formel $C_{20}H_{19}NO_4 \cdot OH$ (II.) zuzuschreiben sei. Dieselbe trägt allen bisher beobachteten Oxydationsprodd. des Berberins Rechnung, sie erklärt weiter die stark basischen Eigenschaften des Berberins, ebenso seine Inaktivität, da ein a. Kohlenstoffatom in ihr fehlt, und steht im Einklang mit der gelben Farbe der Berberinverbb. (Arch. der Pharm. **239**. 648—63. 14/12. 1901. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

J. Gadamer, *Über Tropinsäuren und die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Tropin und Ecgonin.* Es ist dem Vf. gelungen, die nach dem Verf. von MERLING (LIEBIG's Ann. **216**. 348; C. **83**. 434) durch Oxydation von Tropin mittels Kaliumbichromat u. H_2SO_4 entstehende *i-Tropinsäure* mit Hilfe der Cinchoninsalze in die l- und d-Komponente zu spalten. Allerdings konnte bis jetzt nur die *l-Tropinsäure*, F. 243° unter Zers., $[\alpha]_D$ bei 20° = —14,76° (0,507 g gel. zu 24,9446 ccm W.) bis —15,19° (0,8344 g gel. zu 24,9446 ccm W.), in völlig reinem Zustande isoliert werden. Die Salze der l-Tropinsäure sind rechtsdrehend — $[\alpha]_D$ des Ammonsalzes bei 20° = +16,46° (0,7707 g gel. zu 24,9446 ccm W.) —, die der d-Tropinsäure, wie es sich beim nicht völlig reinen Ammonsalze zeigte, linksdrehend. — Vf. hat festzustellen versucht, welche optische Funktionen den einzelnen a. Kohlenstoffatomen im Tropin (I.) und Ecgonin (II.) zukommen. Als bewiesen ist zu be-

I. 

II. 

trachten, dafs die Systeme 1. u. 2. im Tropin u. Ecgonin einander entgegengesetzt, und zwar 1. links- und 2. rechtsdrehend wirken. Für die ungleich schwierigere Entscheidung der optischen Funktion der Systeme 3. und 4. im Ecgonin giebt Vf. eine Reihe von Anhaltspunkten. Bezüglich der Einzelheiten vergl. das Original. (Arch. der Pharm. **239**. 663—72. 13/12. 1901. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

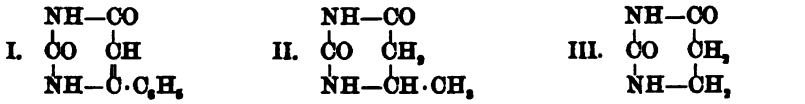
DÜSTERBEHN.

J. Gadamer, *Über Hyoscin und Atroscin. Erwiderung auf Herrn O. Hesse's gleichlautenden Artikel* (s. J. pr. Chem. [2] **64**. 353; C. **1901**. II. 1313). Vf. verweist bezüglich der Angriffe von O. HESSE auf seine Arbeit: „Die Beziehungen des Hyos-

cyamins zu Atropin und des Skopolamins zu i-Skopolamin" (Arch. der Pharm. **239**. 294; C. **1901**. I. 128. 430). *Atroscin*-HESSE ist das mit 2 Mol. W. krystallisierende Alkaloid $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$ vom F. 37°, das beim Aufbewahren $1H_2O$ abspaltet und in *i-Scopolamin*-SCHMIDT, $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, übergeht. Da beide Verbb. nur verschiedene Hydrate desselben Alkaloids sind, ist der erstere Name, als der spätere, zu streichen. In einer Anmerkung wahrt E. SCHMIDT seinen Standpunkt in der Skopolaminfrage. (J. pr. Chem. [2] **64**. 565—68. 16/12. [November] 1901. Marburg.) RASSOW.

Hermann Kunz-Krause, *Zur Frage der spontanen Umwandlung des Atroscin-Hesse in i-Skopolamin-Schmidt.* Vf. hat an vor Jahren ihm von J. GADAMER (s. das vorstehende Referat) übergebenen Proben von naturellem *i-Skopolamin*, durch Natronlauge inaktiviertem *Skopolamin* und naturellem inaktiven Atroscin beobachtet, daſs die beiden ersteren unverändert sich gehalten haben, während das inaktive Atroscin verwittert ist. Dabei ist unter Verlust von W. der F. von 37° auf 56—57° gestiegen; bei 54—55° findet bei allen Präparaten ein Sintern statt. (J. pr. Chem. [2] **64**. 569 bis 571. 16/12. [24/11.] 1901. Dresden. Chem. Lab. d. Tierärztl. Hochsch.) RASSOW.

Emil Fischer u. **Georg Roeder**, *Nachtrag zu der Mitteilung: Synthese des Uracils, Thymins und Phenyluracils.* (S. 53.) Das von den Vff. aus der 4,5-Dihydroverb. gewonnene *4-Phenyluracil* (I.) ist von WARMINGTON (J. pr. Chem. [2] **4**. 201) schon auf einem bequemeren Wege (aus Benzoylessigester und Harnstoff) bereitet worden. — Die von WEIDEL u. ROITHNER als *β-Methyl-β-laktylharnstoff* beschriebene, in M. M. RICHTER's Lexikon der Kohlenstoffverbb. als *2,6-Diketo-4-methyl-hexahydro-1,3-diazin* registrierte Substanz, welche aus Brenzweinsäureamid dargestellt wurde, kann, da sie einen ll. Sirup bilden soll, von dem schön krystallisierenden,



leicht isolierbaren *4-Methyl-4,5-dihydrouracil* (II.) der Vff., mit welchem sie identisch sein müſste, nicht viel enthalten haben. — Das *Hydrouracil* (III.) ist zuerst von LENGFELD u. STIEGLITZ (Amer. Chem. J. **15**. 221. 517) beobachtet worden, die es *β-Laktylurea* benannten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4129. 28/12. [10/12.] 1901. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Bernhard Schöndorff, *Die Entstehung von Glykogen aus Eiweiſs. Eine Erwiderung an Max Cremer.* CREMER hat in seiner Unters. über die Verwertung der Rhamnose (Z. Biolog. **42**. 428; C. **1901**. II. 1275) an der Arbeit des Vf.'s über die Entstehung von Glykogen aus Eiweiſs (PFLÜGER's Arch. **82**. 60; C. **1900**. II. 921) Kritik geübt. Vf. weist diese Kritik in der vorliegenden Erwiderung zurück. (PFLÜGER's Arch. **88**. 339—45. 24/12. 1901. Bonn. Physiolog. Lab.) BURIAN.

Virgilio Ducceschi, *Zur Kenntnis der aromatischen Gruppe im Eiweiſsmolekül.* Die Ggw. von Phenylalanin unter den Spaltungsprodd. des Eiweiſses ist nicht nur für die Eiweiſsstoffe der Kürbissamen u. das Konglutin durch die chemische Isolierung jener Substanz festgestellt, sondern auch für Caseïn und Gelatine durch die B. von Benzoësäure bei der Oxydation, für Keratin und Serumalbumin durch die Entstehung von Phenylpropion- und Phenylessigsäure bei der Fäulnis, und für Hämoglobin, Caseïn und Serumalbumin durch die B. von p-Nitrobenzoësäure bei der Einw. von HNO_3 auf diese Eiweiſsstoffe wahrscheinlich gemacht worden. Endlich hat jüngst E. FISCHER (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 151 u. 412; C. **1901**. II. 691 und 856) aus dem Gemenge der bei der HCl-Spaltung von Caseïn und Eieralbumin entstehenden

Aminosäuren den Phenylalanincster und das Phenylalanin selbst dargestellt. — Vf. benutzt zum *Nachweis des Phenylalanins unter den Spaltungsprodukten des Eiweiſses* die Behandlung des Gemenges der Spaltungsprodd. mit konz. HCl und $NaNO_2$ nach E. JOCHEM (Ztschr. physiol. Ch. **31**. 118; C. **1901**. I. 98); aus den Aminofettsäuren entstehen hierbei bekanntlich Chlorfettsäuren, aus dem Phenylalanin dagegen *Zimmtsäure*. — 500 g Eieralbumin wurden mit $1^1/_2$ Liter konz. HCl 5 Stdn. lang gekocht; die filtrierte Zersetzungsfl. wurde (bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur) allmählich mit $NaNO_2$ versetzt u. nach Entfernung der überschüssigen salpetrigen S. durch einen Luftstrom mit Äther ausgeschüttelt. Die äth. Lsg. wurde mit W. gewaschen, mit P_2O_5 getrocknet, dann mit Natriumalkoholat alkalisch gemacht und mit 150 g Na (in dünnen Scheiben) versetzt. Nach beendeter Rk. wurde der Äther verdunsten gelassen, der Rückstand in $1^1/_2$ Liter W. aufgenommen und mit Wasserdampf destilliert. Der Destillationsrückstand enthielt neben Harz kleine Krystallplättchen, die von dem Harze durch Extraktion desselben mit h. Wasser vollständig getrennt wurden. Die umkrystallisierte Substanz zeigte Zus. und Eigenschaften der Zimmtsäure. Aus 1 kg *Eieralbumin*, *Bluteiweiſs* u. *Hornsubstanz* wurden respektive 3 g, 4,4 g und 1,6 g reine Zimmtsäure erhalten. — Da die Zimmtsäure nicht aus dem Tyrosin stammt — 3 g Tyrosin lieferten bei der analogen Behandlung keine Spur von Zimmtsäure —, so muſs sie aus dem Phenylalanin, und zwar vermutlich durch die Zwischenstufe der bei der JOCHEM'schen Rk. wohl zunächst aus dem Phenylalanin entstehenden Phenylchlorpropionsäure hindurch hervorgehen. — In ähnlicher Weise bildet sich aus der Asparaginsäure bei dem JOCHEM'schen Verfahren neben der Chlorbernsteinsäure und durch diese Zwischenstufe hindurch, wie Vf. zeigt, etwas *Fumarsäure*. — Die Darst. der Zimmtsäure kann zum Nachweis des Phenylalanins benutzt werden. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **1**. 339—46. 24/12. 1901. Strafsburg. Physiol.-chem. Institut.) BURIAN.

K. Spiro, *Die aromatische Gruppe des Leims*. Durch das in der vorstehenden Unters. angewendete Verf. erhielt Vf. auch aus *Caseïn* und vor allem aus *Leim* die als Umwandlungsprod. des *Phenylalanins* zu betrachtende *Zimmtsäure*. Die Ggw. der Phenylalaningruppe im Leim war bereits von NENCKI vermutet worden, weil er bei der Fäulnis des Leims eine Base $C_8H_{11}N$ gewann, die er als Phenyläthylamin ansah. Vf. erhielt bei einer Nachprüfung des NENCKI'schen Vers. gleichfalls diese Base; er führte sie in die Benzoylverb. über, deren Eigenschaften mit jenen des synthetischen *Phenyläthylbenzamids* völlig übereinstimmten. Ebenso fand sich vollständige Übereinstimmung zwischen den Eigenschaften der freien Base und denen des aus Benzylcyanid dargestellten *Phenyläthylamins*. (Beitr. z. chem. Physiol. und Pathol. **1**. 347—50. 24/12. 1901. Strafsburg. Physiol.-chem. Institut.) BURIAN.

Physiologische Chemie.

Arthur Lobeck, *Über die Bestandteile der Kosoblüten*. I. Kosin: Vf. bestätigt zunächst die Angabe von DAGOMO und MALAGNINI (Boll. Chim. Farm. **36**. 609; C. **97**. II. 1076), wonach das *Kosin des Handels* (F. 142°) keine einheitliche Verb. ist. Es besteht vielmehr aus 2 Körpern, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in A. trennen lassen. Die in A. schwerer l. Verb. nennt Vf. *α*-Kosin, die andere, in geringer Menge im Gemisch vorhandene, *β*-Kosin. Das *α-Kosin*, $C_{22}H_{26}O_7$ oder $C_{23}H_{28}O_7$, F. 160°, ist identisch mit dem Kosin von DAGOMO und MALAGNINI; es enthält 2 Methoxylgruppen. *α-Kosintribenzoat*, $C_{22}H_{27}(C_7H_6O)_3O_7$ oder $C_{23}H_{28}(C_7H_6O)_3O_7$, weifse, mkr., oktaedrische Prismen, F. 174—175° nach vorherigem Sintern, ll. in A. und Ä., unl. in Alkalicarbonaten und NH_3. Das *β-Kosin*,

$C_{22}H_{20}O_7$, krystallisiert in intensiv gelb gefärbten Prismen vom F. 120—121° und verhält sich, von seiner gröfseren Löslichkeit in A. abgesehen, wie das α-Kosin. Beide Kosine sind physiologisch unwirksam. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge nach der Methode von BOEHM (LIEBIG's Ann. **302**. 173; C. **98**. II. 918), sowie bei der Einw. von kons. H_2SO_4 liefert das α-Kosin als Spaltungsprod. aufser Buttersäure *Methylphloroglucinmonomethyläther*.

II. Unters. der aus den Flores Koso isolierten Körper: Ein im Jahre 1895 von MERCK bezogenes äth. Kosoextrakt wurde mit Magnesia usta zu Pulver zerrieben, dieses mit W. erschöpft, der wss. Auszug mit verd. H_2SO_4 gefällt und der Nd., das Rohkosin, ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 16,67%. Das trockene Rohkosin wurde sodann in möglichst wenig Methylalkohol gel.; aus dieser Lsg. krystallisierte nach langem Stehen *Anhydroprotokosin*, $C_{38}H_{74}O_{17}$, farblose Nadeln, F. 182°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. A., unl. in W., ll. auch in kons. H_2SO_4, in geringer Menge aus. Das Anhydroprotokosin wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ schwarzbraun gefärbt, reduziert in der Hitze ammoniakalische Silberlsg. (Spiegelbildung), aber nicht alkal Kupferlsg., zerfällt beim Umkrystallisieren aus wasserhaltigem A. in das LEICHSENRING'sche Protokosin $C_{22}H_{22}O_9$ vom F. 176° (Arch. der Pharm. **232**. 37; C. **94**. I. 834.). Das *Protokosin* enthält 2 Methoxylgruppen. — Die über H_2SO_4 zum Sirup verdunstete Anhydroprotokosinmutterlauge lieferte nach einer Reinigung durch Ausfällen mit PAe. eine von den bisher isolierten Bestandteilen des Kosoextraktes verschiedene Verb. (Ausbeute 0,28%), das *Kosidin*, $C_{21}H_{40}O_{11}$, kleine, viereckige, fast farblose Täfelchen, F. 178°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., h. A. und Alkalien, reduziert in der Hitze ammoniakalische Silberlsg. (Spiegelbildung) und alkal. Kupferlsg., wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ tief dunkelbraunrot gefärbt, welche Farbe auf Zusatz von HCl wieder verschwindet, l. sich in kons. H_2SO_4 beim Erwärmen mit dunkel rotbrauner Farbe und Entw. von Buttergeruch auf, enthält 2 Methoxylgruppen und besitzt eine schwache, derjenigen des Kosotoxins ähnliche Giftwirkung. — Die in ätherhaltigem PAe. l. Mutterlauge des Kosidins (10% des Extraktes) enthielt das amorphe *Kosotoxin*, $C_{26}H_{34}O_{10}$ (vgl. LEICHSENRING l. c.), das indessen einen anderen F. (62° anstatt 80°) zeigte und etwas weniger wirksam war (0,004 g töteten einen Frosch erst nach 75 anstatt bereits nach 25 Minuten). Da alle anderen, bisher untersuchten Kosokörper 2 Methoxylgruppen besitzen, das Kosotoxin aber deren nur eine enthält, so ist die Formel des letzteren wahrscheinlich zu verdoppeln. Bei der Behandlung des Kosotoxins mit Zinkstaub und Natronlauge liefsen sich neben Buttersäure und etwas Aceton *Trimethylphloroglucin*, *Dimethylphloroglucin* und Kosin (F. 142°), bei der Einw. von konz. H_2SO_4 neben Buttersäure Trimethylphloroglucin und Methylphloroglucinmonomethyläther unter den Spaltungsprodd. nachweisen.

III. Unters. einiger Kosoextrakte: Da sog. „gebündelte" Flores Koso nicht zu beschaffen waren, mufste die minderwertige „abgerebelte" Droge zur Unters. verwendet werden. Diese lieferte aber, ebenso wie die Unters. eines äth. Extraktes des Handels aus dem Jahre 1898 sehr wenig zufriedenstellende Resultate, welcher Umstand erkennen läfst, dafs die gegenwärtig im Handel befindlichen Kosopräparate von sehr fraglichem Werte sind. Aus einem selbst dargestellten Extrakt liefs sich in geringer Menge eine dem Kosotoxin ähnliche Verb. vom F. 68—69° isolieren, die indessen, wie schon aus der Zus. (65,36% C, 7,07% H) hervorgeht, mit Kosotoxin nicht identisch war und eine weitaus gröfsere Wirksamkeit (bereits 0,001—0,002 g töteten einen Frosch von 45—50 g Gewicht in 55—60 Minuten) besafs. Vf. nannte diesen Körper vorläufig *α-Kosotoxin*. — In dem fertig bezogenen Extrakt war ein gelblich weifses, aus mkr. Nädelchen bestehendes Pulver suspendiert, dessen Zus. durch die Formel $(C_{19}H_{19}O_{10})_n$ ausgedrückt wird. Diese *Verb.* verbrennt, ohne zu schm., ist wl. in h. A., unl. in k. A., Ä., Chlf. und W., ll. in ätzenden Alkalien und NH_3 mit rotbrauner Farbe. Sie wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ beständig korn-

blumenblau gefärbt, welche Farbe durch Sodalsg. unter Abscheidung braunroter Flocken in hellbraun, durch Natriumacetatlsg. in blaugrau übergeht, und reduziert in ammoniakalischer Lsg. Silbernitrat, nicht aber Kupfersulfat. Der Körper löst sich in h. konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, ohne einen Geruch nach Fettsäuren zu entwickeln. Das Mol. dieser Verb. enthält ebenfalls Methoxylgruppen. (Arch. der Pharm. **238**. 672—96. 13/12. 1901. Leipzig. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Schulze, *Können Leucin und Tyrosin den Pflanzen als Nährstoffe dienen?* Nach eingehender Erörterung der einschlägigen Arbeiten gelangt Vf. zu der Anschauung, daſs namentlich nach den Beobachtungen, die über B. und Wiederverschwinden dieser Amidosäuren bei der fortschreitenden Entw. von Keimpflänzchen gemacht wurden, die Pflanzen Leucin und Tyrosin für ihre Ernährung verwenden können. Vf. weist darauf hin, daſs im Stoffwechsel der Keimpflanzen, bei dem nach seinen Unterss. Asparagin oder Glutamin unter späterer Umwandlung der anfangs entstehenden primären Eiweiſszersetzungsprodd. gebildet wird, zu letzteren Prodd. sehr wahrscheinlich auch Leucin und Tyrosin gehören; es folgt daraus noch nicht, daſs sie niemals direkt und ohne vorherige Umwandlung zur B. von Eiweiſs dienen können, doch werden sie auch dann für die Pflanzen nutzbringend verwandt und müssen als assimilierbar, d. h. zur B. eines Protoplasmabestandteils verwendbar, erklärt werden. Sie vermögen nach allem bei der Ernährung phanerogamer Pflanzen Dienste zu leisten. Aus einer Reihe von Unterss. verschiedener Autoren geht zudem hervor, daſs sie für die Ernährung von Pilzen (Leucin auch für Algen) brauchbar sind. (Landw. Vers.-Stat. **56**. 97—106. Zürich. Agr. Chem. Lab. d. Polytechn.) MACH.

E. Pflüger, *Fortgesetzte Untersuchungen über die in wasserlöslicher Form sich vollziehende Resorption der Fette.* Bei den nachstehenden Unterss. verwendete Vf. Stearin-, Palmitin- und Ölsäure. Da er anfangs in der Beschaffung reiner Ölsäure auf Schwierigkeiten stieſs, versuchte er, aus dem *Kammfett des Pferdes* chemisch reine Ölsäure darzustellen. Hierbei fand er, daſs dasselbe nicht eine, sondern mehrere ungesättigte Säuren enthält; er gelangte zu Prodd., welche noch unter 0° flüssig blieben und die Jodzahl 122 (Ölsäurejodzahl: 89,7) gaben, sich aber als Gemenge erwiesen. Die alte von GOTTLIEB (1846) stammende Angabe, daſs Ölsäure sich an der Luft rasch oxydiere, konnte Vf. nicht bestätigen: das Gewicht chemisch reiner, in dünner Schicht ausgebreiteter Ölsäure nimmt bei 23—26° C. in 10 Tagen nur um 0,03%, bei 100° C. in einer Stunde nur um 0,14—0,18% zu. — Beim Studium der *Schmelzpunkte von Gemengen von Stearin- oder Palmitinsäure mit Ölsäure* erhielt Vf. die folgenden Resultate:

Stearinsäure . . plus	100%	75%	60%	50%	40%	25%	12,5%	6,25%	3,15%
Ölsäure. . . .	0 „	25 „	40 „	50 „	60 „	75 „	87,5 „	93,75 „	96,85 „
F.	69,2°	64,85°	61,5°	58,8°	55,5°	49,2°	40,3°	32,6°	26,4°
Palmitinsäure . plus	100%	75%	60%	50%	40%	25%	12,5%	6,25%	—
Ölsäure. . . .	0 „	25 „	40 „	50 „	60 „	75 „	87,5 „	93,75 „	—
F.	62,0°	57,6°	54,4°	51,4°	48,4°	41,8°	33,1°	25,6°	—

Somit bleibt der Unterschied zwischen den FF. der Stearinsäuregemenge und den FF. der gleichprozentigen Palmitinsäuregemenge bei allen Mischungsverhältnissen konstant (7,0—7,4° C.).

In Fortführung seiner früheren Unterss. (PFLÜGER's Arch. **86**. 1; C. **1901**. II. 496) zeigt Vf. ferner, daſs in mit Soda alkalisch gemachter Galle bei 37° C. sich bei

Ggw. von Ölsäure beträchtliche Mengen von Stearin- und Palmitinsäure lösen, und zwar nur zum Teil als Seifen. Entsprechend den FF. der Gemenge, aus welchen Vf. nach obiger Tabelle die prozentischen Mischungsverhältnisse berechnet, überwiegt in dem Gemenge der in freiem Zustande gelösten Säuren die Ölsäure, dagegen in jenem der verseiften Säuren die Stearin-, resp. Palmitinsäure. Da einerseits Sodalsg. allein, wie auch bei Ggw. von Ölsäure, nur wenig Fettsäuren in Lsg. zu bringen vermag, und da andererseits auch vollkommen neutrale Galle bei Ggw. von Ölsäure nur geringe Mengen von Palmitinsäure löst, muſs die lösende Wirkung des Gemisches von Galle, Sodalsg. und Ölsäure auf dem in diesem Gemische bei Zusatz der festen Fettsäuren besonders reichlich entstehenden Reaktionsprod., den Seifen, beruhen. Vielleicht bilden die neutralen Seifen mit den Fettsäuren ll. saure Salze, aus denen sich ihrer hydrolytischen Dissociation halber die überschüssigen Fettsäuren durch Äther ausschütteln lassen, so wie sich etwa aus Natriumbicarbonat durch die Luftpumpe die Hälfte der darin enthaltenen CO_2 gewinnen läſst. Die Überführung der Fettsäuren in wasserl. (in hydrolytischer Dissociation befindliche) Verbb. durch die Galle, deren Wirksamkeit noch durch den sogenannten Kreislauf der Galle erhöht wird, ist für die Resorption der Fettsäuren von fundamentaler Bedeutung. (Pflüger's Arch. 88. 299—338. 24/12. 1901. Bonn. Physiol. Lab. Sep. v. Vf.) Burian.

Gustav Embden u. Karl Glässner, *Über den Ort der Ätherschwefelsäurebildung im Tierkörper.* Vff. haben durch verschiedene überlebende Organe phenolhaltiges Blut geleitet und dann sowohl die Organe als auch das Blut auf einen Gehalt an *Phenolschwefelsäure* untersucht. Zu diesem Zweck wurden die möglicht enteiweiſsten essigsauren Fll. (Organextrakte oder Blut) bis zur vollständigen Vertreibung des freien Phenols destilliert u. der Rückstand mit sd. $BaCl_2$-Lsg. von der präformierten H_2SO_4 befreit; das Filtrat wurde $1^1/_2$ Stdn. lang mit konz. HCl gekocht und dann destilliert: im Destillat wurde das abgespaltene Phenol als Tribromphenol und im Destillationsrückstand die abgespaltene H_2SO_4 mit $BaCl_2$ bestimmt. — In fünf Verss. mit Hundelebern, durch welche phenolhaltiges Blut durchgeleitet worden war, wurden nach diesem Verf. nicht unerhebliche Mengen von Phenolschwefelsäure sowohl in den Lebern als auch im Durchströmungsblute nachgewiesen; da aber in allen diesen Verss. die Menge des abgespaltenen Phenols das der abgespaltenen H_2SO_4 entsprechende Phenolquantum weit übertraf, muſs das gebundene Phenol auch noch in irgend einer anderen Verb. zugegen gewesen sein. Bei Niere und Lunge (je ein Vers.) wurden nur im Durchleitungsblute Spuren von Phenolschwefelsäure gefunden; für den Muskel (zwei Verss.) und den Darm (ein Vers.) konnte eine Beteiligung an der B. der Phenolschwefelsäure überhaupt nicht nachgewiesen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 310—27. 24/12. 1901. Straſsburg. Physiol.-chem. Inst.) Burian.

Karl Glässner, *Über die Umwandlung der Albumosen durch die Magenschleimhaut.* Die Annahme, daſs die Albumosen durch die Magenschleimhaut in Eiweiſs zurückverwandelt werden, gründet sich vor allem auf die Verss. Hofmeister's, welche ergeben haben, daſs verdauenden Hunden entnommene Magen, wenn sie einige Zeit bei Brutwärme sich selbst überlassen worden sind, viel weniger Pepton enthalten, als wenn sie sofort mit kochendem W. behandelt und untersucht werden. Da hier die Möglichkeit offen bleibt, daſs in den überlebend gebliebenen Magen nicht eine Rückbildung von Eiweiſs, sondern ein Zerfall der Albumosen in niedrigere Prodd. stattgefunden hat, wiederholte Vf. die Verss. in etwas modifizierter Weise. Der Magen wurde sofort nach der Entnahme in zwei Hälften geteilt, von denen die eine sogleich, die andere nach dreistündigem Verweilen in einer feuchten Kammer bei 40° C. zerkleinert und in 1%iger Na_2HPO_4-Lsg. $^1/_2$ Stde. lang gekocht wurde.

Das Filtrat wurde mit $ZnSO_4$ zuerst bis zur $^1/_3$-Sättigung (zur Entfernung der Reste von koagulabelem Eiweifs, Mucin u. Globin) u. dann nach Beseitigung dieses Nd. bis zur vollständigen Sättigung versetzt. Sowohl im Filtrate von der ersten, als auch im Filtrate von der zweiten $ZnSO_4$-Fällung wurde der N-Gehalt bestimmt. Es ergab sich nun, dafs die der Autodigestion überlassenen Magenhälften zwar stets weniger Albumosen-N, aber ungefähr ebensoviel durch $ZnSO_4$ nicht fällbaren N enthielten, wie die sofort untersuchten Magenhälften. Die Abnahme der Albumosen ist somit nicht auf eine Umwandlung in niedrigere Abbauprodd. zurückzuführen; sie mufs vielmehr auf einer B. unl. oder koagulabler gel. oder doch bereits durch $^1/_3$-Sättigung mit $ZnSO_4$ ausfällbarer Stoffe beruhen (vgl. dagegen COHNHEIM, Ztschr. physiol. Ch. **33**. 451; C. **1901**. II. 1272). (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 328—38. 24/12. 1901. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) BURIAN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Wróblewski, B. Bednarski und **M. Wojczyński**, *Zur Kenntnis der Einwirkung der Enzyme aufeinander*. Die Verss. der Vff. führen zu folgenden Resultaten: 1. Pepsin schädigt *Trypsin*, indem es die zerstörende Wirkung der SS. unterstützt. — 2. Trypsin schwächt *Pepsin* durch Förderung der zerstörenden Wirkung der Alkalien. — 3. Auf *Labenzym* scheint Pepsin nicht einzuwirken. — 4. Pepsin, Trypsin und Diastase wirken nicht auf *Invertin*. — 5. Auf *Diastase* wirken zwar Trypsin und Invertin nicht, wohl aber Pepsin ein wenig schwächend ein; letzteres unterstützt die zerstörende Wirkung der Säuren. — 6. Pepsin und Trypsin wirken nicht auf *Emulsin*. — Die Einw. der Enzyme auf einander ist also im allgemeinen eine sehr beschränkte; bekannt ist aber, dafs die Zymase durch das proteolytische Enzym des Hefesaftes rasch zerstört wird. — Anhangsweise zeigen die Vff., dafs sich das Emulsin (im Gegensatz zum Invertin) durch Ammonsulfat vollständig aussalzen läfst. Die von DUCLAUX angezweifelte Angabe E. FISCHER's, dafs das Emulsin den Milchzucker spaltet, wird von den Vff. durch den Nachweis, dafs das Reduktionsvermögen einer Milchzuckerlsg. durch Digestion mit Emulsin wächst, bekräftigt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 290—303. 24/12. 1901. Krakau. Physiol. Univ.-Inst. u. K. K. allgem. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel.) BURIAN.

H. Hayashi, *Weitere Forschungen über die chemische Natur des Tetanustoxins*. Der durch Zusatz von $ZnCl_2$ zu carbonathaltiger Tetanusbouillonkultur erhältliche virulente Nd. ist nach einer früheren Unters. des Vf.'s als eine Doppelverb. von basischem Zinkcarbonat mit dem Tetanustoxin zu betrachten; ähnliche Doppelverbb. mit basischem Zinkcarbonat liefern auch die Albumosen. BRIEGER u. BOER haben angegeben, dafs Toxinlsgg., welche durch Ammonsulfatsättigung der Kulturfl., Lösen u. Dialysieren des Nd., Fällung des Dialysats mit Sublimat, Lösen des Sublimatnd. in Ammoniumbicarbonatlsg. und abermalige Sättigung mit Ammonsulfat u. Dialyse erhalten werden, keine Biuretrk. mehr geben. Vf. konnte diese Angabe nicht bestätigen; auch wenn er dem von BRIEGER und BOER angewandten Verf. noch eine Fällung der Fl. mit $ZnCl_2$ vorausschickte, erhielt er zum Schlufs stets Lagg., die bei genügender Konzentration Biuretrk. lieferten. Wurde statt der gewöhnlichen (carbonatreichen) Bouillonkultur mit MgO neutralisierte (carbonatarme) Kultur benutzt, so ging in den Nd. nicht die ganze vorhandene Giftmenge über, weil das entstandene Quantum von basischem Zinkcarbonat zu klein war, um sämtliches Gift zu fällen. Da nun das basische Zinkcarbonat sich eher mit dem Tetanustoxin als mit den Albumosen verbindet, so kann in diesem Falle nur eine geringe Beimengung

ungiftiger Albumosen in dem Nd. vorhanden gewesen sein; trotzdem gab die aus derartigen Ndd. durch die oben beschriebene Behandlung gewonnene Toxinlsg. bei genügender Konzentration stets die charakteristischen Farben- und Fällungsrkk. der Eiweifskörper. — Das Gift wird durch $MgSO_4$ nur teilweise, durch A. und Halbsättigung mit Ammonsulfat vollständig gefällt u. zeigt das Verhalten einer primären Albumose. — Den Tetanusbacillus auf einem vollständig eiweifsfreien Nährboden zu züchten, gelang dem Vf. nicht. Aber das chemische Verhalten der Kulturen auf Bouillon, die an u. für sich nur sehr wenig durch Halbsättigung mit Ammonsulfat fällbare Stoffe enthält, macht es doch wahrscheinlich, dafs das Tetanusgift ein Eiweifskörper, vermutlich eine primäre Albumose, ist. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 47. 9—18. 19/12. 1901. Tokio. Pharmak. Inst. d. Univ.) BURIAN.

Th. Paul und **O. Sarwey**, *Experimentaluntersuchungen über Händedesinfektion. VII. Abhandlung.* Im Anschlusse an ihre VI. Abhandlung (Münch. med. Wochenschr. **1901**. Nr. 12; C. **1901**. II. 654) haben Vff. den Wert des sehr gebräuchlichen FÜRBRINGER'schen Händedesinfektionsverf. geprüft, welches bekanntlich darin besteht, dafs die gründlich gereinigten Hände zuerst in A. und dann direkt in 0,2%ige Sublimatlsg. gebracht werden. Vff. untersuchten zunächst den Keimgehalt der Hände vor und unmittelbar nach der Desinfektion. Dann wurden die Hände in einem sterilen Kasten zuerst in sterilem W. von 37,5° C. gebadet, hierauf mit sterilem Sand gescheuert und endlich in sehr verd. $(NH_4)_2S$-Lsg. eingetaucht; nach jeder dieser Operationen wurde neuerlich der Keimgehalt der Hände festgestellt. (Die Beseitigung der letzten Reste des $HgCl_2$ mit $(NH_4)_2S$ geschah, um mit etwa noch vorhandenen Keimen nicht gleichzeitig $HgCl_2$ auf den Nährboden zu übertragen [vgl. VI. Abhandlung].) — Die Ergebnisse waren recht ungünstige; die Hände enthielten fast stets Keime, welche sich namentlich nach dem Bade in der $(NH_4)_2S$-Lsg. reichlich nachweisen liefsen. — Ähnlich waren die Resultate bei der HÄGLER'schen Modifikation der FÜRBRINGER'schen Methode. Etwas besser waren die Ergebnisse bei dem von J. HAHN ausgearbeiteten Desinfektionsverf., sowie bei der Desinfektion der Hände mit einer Lsg. von Sublimat in Aceton oder Methylalkohol. Aber auch diese Methoden liefern ebenso, wie Desinfektion der Hände mit Lsgg. von Quecksilbercitratäthylendiamin oder Queckailbersulfatäthylendiamin (KRÖNIG und BLUMBERG), oder wie Einreiben der Hände mit Sublimatlanolin, durchaus keine vollständige Keimfreiheit der Hände. Es ist also nach keinem der bisher bekannten Verff. absolute Sterilität der Hände zu erzielen. (Münch. med. Wochenschr. **1901**. Nr. 37—38. Tübingen. Bakteriolog. Lab. d. Univ.-Frauenklinik. Sep. v. Vf.) BURIAN.

Ernst P. Pick, *Zur Kenntnis der Immunkörper. I. Mitteilung. Versuche zur Isolierung von Immunkörpern des Blutserums.* Zur Isolierung der Immunstoffe verschiedener Blutsera hat Vf. sich der fraktionierten Ammonsulfatfällung bedient, indem er folgende 4 Fraktionen herstellte: I. Fibrinoglobulin, 21,5% Ammonsulfat; II. Euglobulin, 21,5—25,6% Ammonsulfat; III. Pseudoglobulin, 25,6—38% Ammonsulfat; IV. Albumin, Filtrat von III. — Die Verss. des Vf.'s, über welche das Nähere im Original einzusehen ist, ergaben nun, dafs das *Diphthericantitoxin* des Serums immunisierter Pferde im Pseudoglobulinnd., dagegen jenes des Serums immunisierter Ziegen im Euglobulinnd. enthalten ist. Ebenso fällt das *Tetanusantitoxin* und das *Typhusagglutinin* des Blutserums von tetanus-, resp. typhusimmunen Pferden mit dem Pseudoglobulin, hingegen das *Bakteriolysin* des Choleraimmunserums von Ziegen und das Typhusagglutinin im Serum typhusimmuner Ziegen, Kaninchen und Meerschweinchen mit dem Euglobulin aus. Das *Choleraagglutinin* geht sowohl beim Pferde-, wie beim Ziegenserum in den Euglobulinnd. ein. — Wird in einem Gemenge gleicher Teile von Typhusimmunpferde-

serum (Agglutinin in der Pseudoglobulinfraktion) und von Choleraimmunsiegenserum (Agglutinin in der Euglobulinfraktion) eine Euglobulinfällung erzeugt, so enthält dieselbe das Choleraagglutinin, während sich im Filtrat das Typhusagglutinin findet — ein Beweis dafür, daſs die Fällbarkeitsunterschiede nicht durch die Verschiedenheit der Sera, sondern durch die Verschiedenheit der Immunkörper selbst bedingt sind. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 351—92. 24/12. 1901. Wien. K. K. serotherapeut. Inst. u. pathol.-chem. Lab. d. K. K. Krankenanstalt „Rudolfsstiftung".)

BURIAN.

Ernst P. Pick, *Zur Kenntnis der Immunkörper. Zweite Mitteilung. Über die bei der Agglutination und der spezifischen Niederschlagsbildung (Kraus) beteiligten Substanzen.* 1. Untersuchungen über die an der Agglutination u. Niederschlagsbildung beteiligten Bakterienprodd. — Die wss. Lsg. des Nd., welcher durch Alkoholfällung alter bakterienfreier Typhusbouillonkulturen erhalten wird, enthält nach völliger Beseitigung aller Biuretrk. gebenden Substanzen einen Stoff, das *Bakterienkoagulin* $A_{Typh.}$, der mit Typhusimmunserum einen spezifischen Nd. (KRAUS) bildet; andererseits läſst sich durch NaCl-Lsg. aus frischen Typhusbakterien ein Stoff, das *Bakterienkoagulin* $K_{Typh.}$, extrahieren, der mit Typhusimmunserum ebenfalls einen spezifischen Nd. liefert. Die beiden Bakterienkoaguline sind nicht nur unter einander verschieden (*A* unl., *K* l. in A.), sondern sie reagieren auch mit verschiedenen Stoffen des Thyphusimmunserums: wird das letztere mit einem Überschuſs des Bakterienkoagulins $A_{Typh.}$ vollständig ausgefällt, so giebt die abzentrifugierte Fl. noch einen ebenso starken Nd. mit dem Bakterienkoagulin $K_{Typh.}$, wie das ursprüngliche Serum. Mit dem Typhusbakterienagglutinin haben die beiden Koaguline nichts zu thun. — Aus alten Cholerakulturen, resp. frischen Cholerabakterien lassen sich auf ganz ähnliche Weise die beiden *Bakterienkoaguline* $A_{Chol.}$ *und* $K_{Chol.}$ herstellen.

2. Unterss. über die an der Agglutination und Niederschlagsbildung beteiligten Körper des Typhus- und Choleraimmunserums. — Vf. bediente sich hier der bereits in seiner 1. Mitteilung (s. vorst. Ref.) benutzten Methoden. Es ergab sich, daſs — im Gegensatze zum Typhusserumagglutinin, welches beim Pferde im Pseudoglobulinnd. enthalten ist (vgl. vorst. Ref.) — die Stoffe des Typhusimmunpferdeserums, die mit den Bakterienkoagulinen $A_{Typh.}$ und $K_{Typh.}$ reagieren, die *Serumkoaguline* $A_{Typh.}$ *und* $K_{Typh.}$, in den Euglobulinnd. eingehen. Im Typhusimmunserum des Pferdes sind also mindestens drei Immunkörper: das Agglutinin und die beiden Koaguline, vorhanden. — Ebenso sind die *Serumkoaguline* $A_{Chol.}$ *und* $K_{Chol.}$ des Choleraimmunserums von Pferden im Euglobulinnd. enthalten. — Erhitzt man Typhusimmunpferdeserum $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde lang auf 60°, so werden seine Serumkoaguline zerstört, während sein Serumagglutinin wirksam bleibt; daneben gewinnt das Serum aber durch das Erhitzen die Fähigkeit, die B. eines spezifischen Nd. auch in zugesetztem frischen Immunserum zu verhindern. Es handelt sich hierbei um die B. einer *koagulinhemmenden Substanz*, welche auch beim Erhitzen von Immunserum, das seiner Serumkoaguline beraubt ist, entsteht, welche somit nicht durch Umwandlung aus den Koagulinen hervorgeht. Vf. macht noch einige weitere Angaben über die Wirkungsweise der koagulinhemmenden Substanz; diesbezüglich muſs auf das Original verwiesen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 393—444. 24/12. 1901. Wien. K. K. sero-therapeutisches Inst. u. pathol.-chem. Lab. d. K. K. Krankenanstalt „Rudolfsstiftung".)

BURIAN.

P. Neumann, *Bakterien der Wurzelknöllchen der Leguminosen.* Vf. berichtet über eine groſse Anzahl von Impfverss. mit Knöllchenbakteroiden von Vicia Faba, durch die festgestellt werden sollte, ob die von BEYERINCK und später von STUTZER beobachteten verzweigten Formen in geeigneten Nährlsgg. zu erzielen und ob die Bakterienformen, wie sie in den Knöllchen vorkommen, konstant zu erhalten seien.

Es gelang, durch Überimpfen aus Nährböden, die neben anorganischen Nährsalzen, Traubenzucker und Asparagin Legumin, Vicin, und Lupinin enthielten, in eine Reihe von Nährfll., deren Zusammens. angegeben wird, auffallend gute Verzweigungen und in einigen auch solche zu erhalten, die völlig den Bakteroiden glichen. Aus einer weiteren Reihe von Verss. ergab sich, daſs Zusatz von Salpeter, dem von HILTNER stark fördernde Wirkung zugeschrieben wird, nur in einigen Fällen verzweigte Formen hervorrief, aber auch nicht schädlich wirkte. In allen Fällen wurde beobachtet, daſs nach 3—8 Tagen die Verzweigungen sich in kleine kokkenartige Formen teilten, die in entsprechenden Nährlsgg. wieder verzweigte Formen erzeugten. Sie sind danach Übergangsformen, durch deren Zerfall erst Bakterien entstehen. Vf hält daher die Annahme PRAZMOWSKI's, daſs diese Formen durch die Pflanzenzelle resorbiert werden, nicht für gerechtfertigt, solange die Ggw. von pepsinartigen Fermenten, die die Verdauung dieser Lebewesen bewirken könnten, in den Leguminosen nicht nachgewiesen sei. Eher könnte die Pflanzenzelle die N-haltigen Ausscheidungsprodd. der Bakterien resorbieren.

Weitere Verss., die verzweigten Formen auch auf festen Nährböden zu kultivieren, hatten keine positiven Resultate. (Landw. Vers.-Stat. 56. 187—202. Königsberg i. P.) MACH.

P. Neumann, *Vorkommen von stickstoffassimilierenden Bakterien im Ackerboden.* Da bisher eine Assimilation des freien N durch Knöllchenbakterien auf künstlichen Nährböden nicht zufriedenstellend gelang, prüfte Vf., ob die Bakterien, die sich in der Nähe der Knöllchen im Boden oder auf dem oberirdischen Kraut befinden, dazu befähigt sind. Als Impfflüssigkeiten dienten wss. Aufschlämmungen der an den Wurzeln und Knöllchen von Vicia Faba befindlichen Erde, der zerkleinerten Wurzeln und Knöllchen selbst und der zerkleinerten oberirdischen Pflanzenteile. Als Nährflüssigkeit wurden geeignet hergestellte Extrakte von grünem Kraut von Vicia Faba, aus dem durch Auskochen die ll. Kolehydrate entfernt waren, von Knöllchen mit daran hängender Erde und von Torfmull unter Zugabe anorganischer Nährsalze verwandt. Nach 14tägigem Durchleiten von N-freier Luft durch die geimpften Nährlsgg. ergab sich aus den N-Bilanzen, daſs je nach der organischen Nahrung verschieden groſse Assimilation stattgefunden hatte, daſs der Torf nicht im stande war, den Organismen Nahrung zu liefern, daſs der Wurzelextrakt nur mangelhaft wirkte, dagegen die aus den Pflanzen bereitete Nährlsg., die an organischen Stoffen nur swl. Pentosen enthalten haben kann, ganz gut wirkte. Die Impfflüssigkeiten lieſsen Verschiedenheiten nicht erkennen. (Landw. Vers.-Stat. 56. 203—6. Königsberg i. P.) MACH.

Agrikulturchemie.

H. Puchner, *Vergleich der Resultate verschiedener mechanischer Bodenanalysen.* Thonreiche Porzellanerde, Ziegelerde mit mittlerem Thongehalt u. thonarmer Quarzsand wurden nach den Methoden von HILGARD, FADEJEFF-WILLIAMS, KÜHN und MAYER auf ihren Gehalt an feinsten abschlämmbaren Teilen untersucht. Die Methoden, deren Ausführung näher angegeben wird, ergaben sehr weit voneinander abweichende Resultate, die auch in keinem eine Gesetzmäſsigkeit zeigenden Verhältnis stehen, eine Folge der Verschiedenartigkeit der Methoden und der mechanischen Zus. der Böden. Aufser dem verschieden langen Kochen der Böden vor dem Schlämmen ist jedenfalls das Absitzenlassen der gröberen Bestandteile, die einen Teil der feinen Thonteilchen mit niederreiſsen, von bedeutendem Einfluſs, der sich um so mehr geltend macht, je mehr grobe Bestandteile vorhanden sind, je länger das Absitzen dauert, und je weniger die gröberen Teile vorher abgeschieden werden. Die Unters.

einer gröfseren Anzahl von Bodenarten mit verschiedenem Thongehalt, bezw. mit wechselnder Zus. der groben Bestandteile bei ungefähr gleichem Thongehalt nach diesen Methoden wäre zur Klärung der Frage erwünscht. (Landw. Ver.-Stat. **56**. 141—48. Weihenstephan.) MACH.

Dimitry Prianischnikow, *Relativer Wert von verschiedenen Phosphaten.* I. Sandkulturen. Zur Lsg. der Frage, in welcher Hinsicht die Eigenschaften verschiedener Pflanzen und besonders ihrer Wurzelsekrete von Einfluſs auf die Resultate der Düngung sein können, hat Vf. seit 5 Jahren sehr umfangreiche Verss. zunächst in Sandkulturen (nach der Methode von HELLRIEGEL) angestellt. Es wurde zu Cerealien, Leguminosen, Senf und Buchweizen neben ausreichender Zufuhr der übrigen Nährstoffe P_2O_5 in verschiedenen Formen gegeben (mehrere Sorten Phosphorit und Knochenmehl, Thomasmehl, Tri-, Di- und Monocalciumphosphat). Die Ergebnisse lassen sich der Hauptsache nach wie folgt zusammenfassen: Die verschiedene Ausnutzung der swl. Phosphate (Phosphorite etc) durch verschiedene Pflanzen ist nicht anzuzweifeln. In allen Fällen war die Phosphorit-P_2O_5 auch bei Zufuhr groſser Mengen für Cerealien fast unzugänglich, wurde jedoch von Buchweizen, Senf, Erbse, Lupine teilweise sehr gut ausgenutzt. Wenn die Phosphate nach ihrer steigenden Assimilierbarkeit geordnet werden (Phosphorit, Knochenmehl, Thomasschlacke, Tri-, Di- und Monocalciumphosphat), so werden die Unterschiede um so bedeutender, je schwächer das spezifische Lösungsvermögen der Pflanzen ist. Es wird nach Vf. später möglich sein, den Koeffizient der Assimilierbarkeit des gegebenen Phosphats im Vergleich zur in W. l. P_2O_5 für diese oder jene Pflanze festzustellen. Aus den vorliegenden Verss. berechnen sich die Ausnutzungskoeffizienten, die, wie Vf. betont, jedoch aus noch ungenügenden Daten abgeleitet sind und mehr zur Illustration dienen sollen, für Cerealien bei Phosphorit auf 0—10, Knochenmehl 40, Thomasschlacke 60—70, l. P_2O_5, bezw. $CaHPO_4$ 100, für Buchweizen, Lupinen etc. sind die entsprechenden Werte 60, 90, 100 und 100.

II. Versuche mit Bodenarten sehr verschiedenen Charakters lassen erkennen, daſs auf Böden, die wenig kulturfähig sind und „sauere" Eigenschaften besitzen (Torf- und sogenannte Podsolböden), sich Phosphorit zu jeder Pflanze anwenden läſst, während auf anderen Bodenarten (Schwarzerde, sandige Böden und wahrscheinlich alle Kulturböden) der Phosphorit nicht bei Cerealien, wohl aber bei Bohnen, Senf, Leguminosen wirkt, doch können diese Pflanzen infolge ihrer stärkeren Lösungsfähigkeit eventuell auch die P_2O_5 des Bodens besser ausnutzen als die des Phosphorits. Die Wirkungen der Phosphate stehen danach in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Pflanze, von dem Vorhandensein oder Fehlen der Lösungsfähigkeit des gegebenen Bodens und schlieſslich von der Verteilung der P_2O_5 im Boden u. ihren verschieden l. Verbb. Es kann daher ein für alle Fälle gültiges Reaktiv, das die Assimilierbarkeit der P_2O_5-Verbb. zu bestimmen gestattet, nicht geben, diese Frage wird vielmehr nur für konkrete Fälle gelöst werden können, etwa für Pflanzen und Böden geringer Lösungsfähigkeit (Cerealien und Kulturböden).

III. Der vom Vf. beobachtete Einfluſs von Ammoniaksalzen auf die Ausnutzung der Phosphate veranlaſste eine Reihe weiterer Versa., aus denen hervorgeht, daſs bei teilweisem Ersatz der Salpeterdüngung durch Ammonsulfat in Sandkulturen die Ausnutzung der Phosphorite durch Cerealien erheblich gesteigert wurde, während bei leicht assimilierbaren Phosphaten Ammoniaksalz eher schädlich wirkte. Zum Teil erklären sich diese Erscheinungen dadurch, daſs Nitrate im Boden physiologisch alkalisch und Ammoniaksalze physiologisch sauer wirkende Verbb. sind. Zur weiteren Aufklärung wären Unterss. nach verschiedenen Richtungen hin, die Vf. näher präzisiert, anzustellen. (Landw. Ver.-Stat. **56**. 107—40. Moskau.) MACH.

Jules Joffre, *Der Düngewert des Stickstoffs in der schwarzen Substanz der*

Pyrenäenphosphats. Durch vergleichende Vegetationsverss. stellte Vf. den Wert des Stickstoffs fest, der in der schwarzen organischen Substanz dieser Phosphate enthalten ist, von denen in den letzten Jahren grofse Lager entdeckt worden sind. Die verwendete Probe enthielt 0,14% N. Unter Beigabe der entsprechenden Menge unl. Phosphate wurde die Wirkung des N in Natriumnitrat, Ammonsulfat, Blutmehl und Steinkohle mit der des Phosphat-N verglichen. Die N-haltige Substanz des Phosphats bewirkte wie die der Steinkohle im Gegensatze zu den übrigen N-Düngern keine Erntevermehrung, es mufs ihr daher unbeschadet des sonstigen Wertes der Phosphate irgend welcher Düngewert abgesprochen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 960.) MACH.

Walter F. Sutherst, *Der Einfluſs der Düngung auf die chemische Zusammensetzung der Kartoffeln.* Nach gleichseitiger Anwendung von Superphosphat, Kainit und Ammonsulfat zeigte sich die Zus. der Kartoffeln gegenüber völlig ungedüngten nur unwesentlich verschieden, möglicherweise weil abnorme Trockenheit eine Aufnahme des Düngers sehr gehindert hat. Kartoffeln von dem mit Stalldünger gedüngten Versuchsfelde hatten erheblich weniger Stärke, 13,6% gegen 17,8% u. 17,1%. Die Verss. sollen wiederholt werden. (Chem. News **84**. 258—59. 29/11. 1901. Agricultural College. Holmes Chapel.) WOY.

O. Kellner, *Verwertung des Kleberproteïns durch den Wiederkäuer.* Die Beobachtung NERKING's (PFLÜGER's Arch. **85**. 330; C. **1901**. II. 45), daſs Kleber und andere Eiweiſsstoffe erst nach künstlicher Verdauung mit Pepsin-HCl ihr Fett vollständig an Ä. abgeben, veranlaſste erneute Unters. der vom Vf. bei seinen früheren Unterss. über Stoff- und Energieumsatz des Rindes (Landw. Ver.-Stat. **53**; C. **1900**. I. 992) benutzten Kleberarten. Es wurde in der That nach der künstlichen Verdauung mehr Fett gefunden als bei direkter Extraktion. Unter Berücksichtigung des erhöhten Fettgehalts berechnet sich der Wärmewert des verdauten Kleberproteïns (bei einer Annahme von 16% N) im Mittel zu 5778 cal für 1 g, der physiologische Nutzwert zu 4697 cal und der Produktionswert von 1 g verdauten Kleberproteïns zu 2102 cal. Werden die früher berechneten Werte, wobei der N-Gehalt des Kleberproteïns nach RITTHAUSEN zu 17,6% angenommen war, ebenfalls korrigiert, so stellen sich die entsprechenden Zahlen auf 5932, 4742 und 2091 cal. Die Differenzen sind nur durch die Annahme des verschiedenen N.-Gehalts bedingt, der Produktionswert ist jedoch nach beiden Berechnungen nahezu derselbe. Vf. hält es daher, solange ein verschiedener Wirkungswert der verschiedenen Eiweiſskörper nicht nachgewiesen ist, nicht für notwendig, von der jetzt üblichen Berechnung des Proteïngehalts der Futtermittel (Eiweiſs-N $\times$ 6,25) abzugehen. Die vom Vf. aus seinen früheren Unterss. abgeleiteten Schluſsfolgerungen werden durch die angegebene Korrektur nicht geändert. (Landw. Ver.-Stat. **56**. 149—52. 1901. Möckern. Landw. Ver.-Stat.) MACH.

R. W. Tuinzing, *Aufbewahren von Futterkuchen.* Da Leinkuchen (fast nur solche mit mehr als 14% W.) nach längerem Aufbewahren Vermehrung des Gehalts an W. zeigten, stellte Vf. die Wasserzunahme eines Leinkuchens, der 17% W. enthielt und reichlich mit Penicillium glaucum bewachsen war, fest, je nachdem der Kuchen in ganz oder teilweise gefüllten Gefäſsen aufbewahrt worden war. Nur in den zum Teil gefüllten Gefäſsen ergab sich eine Zunahme (nach 51 Tagen 3,5%). Die Ursache ist jedenfalls in dem Stoffwechsel der Pilze zu suchen, die organische Stoffe oxydieren und entweder CO_2 und W. erzeugen oder H abspalten, der sich mit dem zu Gebote stehenden O zu W. verbindet. Für später zu wiederholende Analysen sind daher diese Erscheinungen zu berücksichtigen, bezw. müssen die Muster in geeigneter Weise aufbewahrt werden. (Landw. Vers.-Stat. **56**. 153—54. Wageningen.) MACH.

Th. Dietrich, *Getrocknete Biertreber.* Vom Rohmaterial ausgehend, giebt Vf. umfassende Schilderungen der Veränderungen, welche die Gerste beim Malz- und Brauprozefs erleidet, und geht dann zur Besprechung der eigentlichen Treber über. Die einzelnen Kapitel, von denen hier nur eine Inhaltsangabe in kurzem Auszuge gebracht werden kann, behandeln die Gerste, ihre Eigenschaften und chemischen Bestandteile, das Gerstenmalz, die beim Mälzen stattfindenden Prozesse und ihren Einfluſs auf die Zus. des Malzes, das Darren, die Eigenschaften und Zus. des Darrmalzes, den Brauprozefs, die Zus. der frischen Biertreber, das Trocknen, die mit u. ohne vorheriges Auspressen zur Anwendung kommenden Trocknungsverff. und Apparate, die Gröſse der Produktion und des Verbrauchs, die Qualität, Zus. und Verdaulichkeit der Trockentreber, die an n. Treber zu stellenden Anforderungen, die bis jetzt beobachteten Beimengungen u. Verunreinigungen u. schlieſslich die Verwendbarkeit als Viehfutter. (Landw. Vers.-Stat. **56**. 207—56. Marburg.) MACH.

Th. Dietrich, *Getrocknete Brennereitreber.* Im Anschluſs an seine Arbeit über Biertreber (s. vorst. Ref.) unterzieht Vf. auch die erst neuerdings nach der allgemeinen Einführung des Würzeverf. in der Hefefabrikation zu gröſserer Bedeutung gelangten Brennereitreber einer eingehenden Unters., die sich auf die zur Herst. des Maischgutes dienenden Rohmaterialien (neben Gerstenmalz Mais, Roggen, Malzkeime, seltener Weizen u. Buchweizen) und die Zus. u. Eigenschaften einer Anzahl Trebersorten erstreckt. Infolge der Verschiedenartigkeit des Maischgutes, aus dem die Treber hervorgehen, zeigen sie äuſserst abweichende Zus., so daſs auch die Aufstellung von Mittelzahlen für sie als unzulässig erscheint. Die Verwertung der zumeist wertvolleren Brennereitreber ist dieselbe wie die der Biertreber. (Landw. Vers.-Stat. **56**. 257—62. Marburg.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Riva, *Die Feldspäte des Granitits von Cala Francese auf der Insel Maddalena (Sardinien) nebst einigen Bemerkungen über Brechungsexponenten von Mikroklin.* Der mittelkörnige rötliche Granitit wird von zahlreichen Pegmatitgängen durchsetzt und enthält Geoden und Klüfte, an deren Grenzen er eine deutliche pegmatitische Ausbildung aufweist. Zwischen dem grobkörnigen Pegmatit und dem normalen Granitit ist gewöhnlich eine feine, helle, aplitische, öfters granophyrisch entwickelte Facies vorhanden. Der Pegmatit besteht aus breiten Lamellen von rotem Alkalifeldspat (Mikroklinperthit, selten Orthoklas), weiſsen Feldspäten (Albit- u. Oligoklasmischungen), Quarz, öfter zu Chlorit verwittertem Biotit, Granat, Titanit, Epidot, Chabasit, Stilbit, Laumontit. Gelegentlich überzieht auch Hyalit die Mineralien. Der Mikroklinperthit bildet vorzüglich entwickelte, bis 6 cm groſse Bavenoer Zwillinge, perthitisch sind ihm zahlreiche, dichte Albitlamellen parallel der Fläche {100} so eingeschaltet, daſs die Flächen {010} beider Feldspäte einander parallel laufen. Bezüglich der ausführlichen Bestimmungen der Brechungsexponenten sei auf das Original verwiesen. (Z. Krystall. **35**. 361—69. Rom.) ETZOLD.

A. Grammann, *Über die Andalusitvorkommnisse im rhätischen Flüela- und Scalettagebiet und die Färbung der alpinen Andalusite.* Das Muttergestein des Andalusits ist ein glimmerschieferähnlicher Biotitgneiſs, der reich an periklin-, andalusit- und cordieritführenden Quarzlinsen ist. Die schönsten Andalusite finden sich bei Fontanines auf Murtéra und zwar am reichlichsten in der Nähe von Diabasgängen. Auſser bis 12 cm langen und 8 cm dicken Krystallen treten auch derbe, knollenartige Partien auf. Häufig beobachtet man Gleitungen, Zerreiſsungen und Wiederverkittungen. Analysen: 1. Scalettapaſs, 2. Flüela-Radünerthäli, 3. Heimspitze

Montavon, a. helles b. dunkles Material, 4. Östenmuhr, Ötsthal. Im Al_2O_3 ist TiO_2 inbegriffen. D. 3,063—3,083. Die Vorkommnisse 1. und 2. zeigen stets verschiedenartige, meist ungleichmäfsig verteilte Violettfärbung, nicht selten nach Art der Chiastolithe. Nach $^1/_2$-stündigem, starkem Glühen wird das Pulver gelb und beim Abkühlen rein weifs, analog wie bei Titanschmelzen, Titan liefs sich auch chemisch nachweisen. Eisenhaltige Andalusite zeigen nach der Enteisenung das gleiche Verhalten. Die Farbe ist sehr beständig gegen SS. ($HF + H_2SO_4$) und besitzt eine viel stärkere Doppelbrechung als der Andalusit selbst. Vf. nimmt an, dafs TiO_2 in der Form des Rutils die Färbung bewirkt oder dieselbe ähnlich wie bei Borax- und Phosphorsalzperlen bewerkstelligt. Unter den Begleitmineralien ist der Cordierit ziemlich häufig, besonders aber der aus dem Andalusit hervorgegangene Muscovit. In Schliffen liefs sich die Muscovitisierung schrittweise verfolgen. Der grofsblätterige Glimmer scheint unter dem Einflufs starker Druckwirkung aus feinschuppigem Verwitterungssericit hervorgegangen zu sein. Chemisch ist der Muscovit (5.) dem feinschuppigen Sericit identisch. Der Glimmer vom Scalettapafs besitzt nach Analyse 5. die Formel $(H_2O)_4(K_2O)(Ca, Mg)O(Al_2O_3)_3(SiO_2)_{10}$.

Disthen erscheint, wo das Muttergestein des Andalusit starke mechanische Beeinflussung erfahren hat, durch mechanische Einw. (Eindringen von Quarzsubstanz) entstehen aus ihm manchmal schön radialstrahlige bis wirrfilzige Rhäticitaggregate, und besonders randlich wandelt er sich in blätterigen Muscovit um. Schon makroskopisch läfst sich die unter dem Einflusse von Druck stattfindende Umwandlung des Andalusits in Disthen parallel der Druckrichtung deutlich erkennen. Einzelne Lamellen eines Andalusitkrystalles bestehen oft noch aus typischer Andalusit-, andere aus ebenso typischer Disthensubstanz. Vf. kommt zu dem Schlufs, dafs bei seinem Material überall, wo Disthen und Andalusit zusammen in Quarzlinsen des Biotitgneifses vorkommen, der erstere durch Dynamometamorphose aus dem letzteren entstanden ist:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	33,94	64,19	—	—	—	—	—	1,78	99,91
2.	34,20	63,93	—	—	—	—	—	1,77	99,90
3a.	33,86	64,56	—	—	—	—	—	1,13	99,55
3b.	33,76	64,69	0,44	—	—	—	—	1,09	99,98
4.	34,71	64,69	Sp.	—	—	—	—	0,49	99,90
5.	43,09	42,16	—	2,54	0,29	6,79	Sp.	5,11	99,98.

(Viertelj.-Schrift d. Naturf. Ges. Zürich **44**. 302—52; Inaug.-Diss. Zürich 1899; Z. Krystall. **35**. 407—10. Ref. Düll.) Etzold.

C. Rimatori, *Analytische Daten über einige Vorkommen von Mangan in Sardinien.* Die untersuchten Proben waren Pyrolusit mit wechselnden Mengen Manganoxydul. Bemerkenswert ist eine Probe, die im salzsäurelöslichen Teil enthielt: 35,06% MnO_2, 11,88% MnO, 30,28% PbO, 9,22% Fe_2O_3, 12,46% H_2O. Dieses dem badischen Wackenrodit ähnliche Mineral kommt in kugeligen Konkretionen vor. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 226—32. [12/11.* 1901.].) Bodländer.

H. N. Stokes, *Über Pyrit und Markasit.* (Am. J. Science, Silliman [4] **12**. 414—20. — C. **1901**. II. 1318.) Etzold.

G. Chr. Hoffmann, *Neue Mineralvorkommnisse in Canada.* Die Mineralien stammen aus der Daisy-Glimmermine, Derry, Ottawa-County, Provinz Quebek. *Datolith* bildet harte, kompakte, unregelmäfsig gestaltete, bisweilen mehr oder weniger knollenförmige, bis 13 Pfund schwere Massen. Manchmal ist er in feuchtem Zustand plastisch, wird an der Luft krümelig und zerfällt schliefslich zu einer

lockeren Erde. Das Muttergestein besteht aus dunklem, grünlich-grauem, mehr oder weniger verwittertem Pyroxen, braunem Phlogopit, graulichem bis weifsem Calcit, Quarz, blaugrünem, schwach rötlichem, gelblichem oder farblosem Fluorit, Pyrit, Pyrrhotin, Baryt, Chabasit und Faujasit. Der Datolith ist grünlichweifs bis weifs, fast undurchsichtig, mattglänzend, spröde und hat unebenen bis muscheligen Bruch. Härte 5, $D^{15,5}$. 2,985. Vor dem Lötrohr schmilzt er, die Flamme gelbgrün färbend, sein feines Pulver wird durch HCl unter Abscheidung von Kieselgallert gelöst. JOHNSON fand:

SiO_2	B_2O_3	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	H_2O	Summe
36,94	22,37	34,90	0,12	0,02	0,05	5,68	100,08.

Faujasit sitzt auf dem Quarz oder im Fluorit u. bildet bis 2 mm grofse, milchweifse oder schwach grünliche, opake, bisweilen aber auch farblose, durchsichtige, glasglänzende Oktaeder. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **12**. 447—48.) ETZOLD.

J. H. van't Hoff und **F. Weigert**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers. 24. Gips und Anhydrit. 3. Der natürliche Anhydrit und dessen Auftreten bei 25°.* Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. 570; C. **1901**. II. 142 wurden die Bildungsverhältnisse des l. Anhydrits festgestellt, so dafs nun noch die B. des natürlichen Anhydrits zu verfolgen übrig blieb. Da sich der l. Anhydrit dem natürlichen gegenüber instabil verhält, mufs die Bildungstemperatur des letzteren niedriger sein, als die des ersteren und namentlich als die des Halbhydrats, ferner mufs die Maximaltension des Krystallwassers in Gips bei der natürlichen Anhydritbildung diejenige bei B. von l. Anhydrit u. noch mehr die bei Halbhydratbildung übersteigen. Da die direkte Tensionsbestimmung bei der Gipsanhydritbildung aussichtslos war, wurde eine indirekte Methode durch Feststellung der Umwandlungstemperatur von Gips in Anhydrit in Ggw. geeigneter Salzlsgg. gewählt. Bei dieser Temperatur ist die gesuchte Tension der der Salzlsg. gleich, so dafs die letztere zu bestimmen ist. Als solche Salzlsgg. wurden NaCl und bromsaures Natrium gewählt. Mit Dilatometern wurde ermittelt, dafs man es bei 30° in Ggw. von NaCl im wesentlichen mit Anhydrit zu thun hat, u. dafs dabei die Tension der NaCl-Lsg. 24 mm beträgt, bei Anwendung von bromsaurem Natrium lauten die entsprechenden Zahlen 50,2° und 83,3 mm. Mit Hilfe dieser Daten ist ein vollständiger Einblick in die Tensionsverhältnisse möglich. Zugleich lassen sich als dritte Umwandlungstemperatur des Gipses unter Anhydritbildung 66° berechnen. Es ergiebt sich also folgende Zusammenstellung der Resultate:

Umwandlung von Gips in:

1. Natürlichen Anhydrit, bei Ggw. von NaCl 30°, ohne weiteres 66°.
2. Löslichen Anhydrit, bei Ggw. von NaCl 65°, ohne weiteres 89°.
3. Halbhydrat, bei Ggw. von $MgCl_2$ 11°, von NaCl 76°, Atmosphärendruck Kp. 101,5°, ohne weiteres 107°.

Die erhaltenen Daten sind für die Form, in der sich Calciumsulfat bei 25° in den natürlichen Salzablagerungen ausscheiden wird, mafsgebend, indem die Tension des Krystallwassers in Gips bei der Anhydritbildung bei 25° 17,2 mm beträgt. Lsgg., welche bei dieser Temperatur eine kleinere Tension haben, scheiden das Sulfat als Anhydrit aus. Dies ist der Fall bei sämtlichen in Frage kommenden Lsgg. mit Ausnahme derjenigen, welche an NaCl und Na_2SO_4 gesättigt ist. Da sich aber hier das Sulfat als Glauberit ausscheidet (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1899**. 810; C. **1900**. I. 59), so „ergiebt sich, dafs in den Abraumsalzen schon bei 25° die Gipsbildung ausgeschlossen ist, und Calciumsulfat entweder als Doppelsalz oder Anhydrit auftritt. Der spezielle Fall des Meerwassers vereinfacht sich in derselben

Weise, indem in diesem Falle schon bei anfangender Chlornatriumausscheidung durch die Anwesenheit der Chloride und Sulfate von Mg und K die Tension bei 25° eben unterhalb 17,2° gesunken ist und also von Anfang der Steinsalzbildung an nur mit Anhydrit zu rechnen ist, was dem Auftreten der Anhydritregion entspricht". (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. 1140—48.) ETZOLD.

A. von Kalecsinsky, *Über die ungarischen warmen und heifsen Kochsalzseen als natürliche Wärmeakkumulatoren, sowie über die Herstellung von warmen Salzseen und Wärmeakkumulatoren.* Bei Szováta an der Westgrenze des Komitates Maros-Torda befindet sich ein 2 Stunden im Umfang messender, von kleinen Bächen durchzogener Salzrücken. Das Salz bildet teils 30—50 m hohe, frei dastehende Felsen, teils ist es von einer dünnen Thonschicht bedeckt. Die Bäche verschwinden vielfach in der Salzmasse, treten an anderen Stellen wieder zu Tage und bilden unterirdische Höhlen, durch deren Einsturz trichterförmige Dolinen, bezw. kleine Salzseen entstehen. Diese Seen stehen nicht nur bezüglich ihrer Ausdehnung u. der Konzentration der Lsg., sondern auch deswegen einzig da, dafs sie zwischen zwei kälteren Wasserschichten eine solche w., ja h. W. einschliefsen. Während beispielsweise beim Medvesee die Temperatur des W. an der Oberfläche sich nach der Luft richtet, steigt dieselbe nach der Tiefe allmählich, erreicht bei 1,32 m ihr Maximum mit 65—70°, hält sich in einer Schicht von etwa 2 m auf über 40° und sinkt dann langsam, um bei ca. 42 m noch 19° zu betragen (Messungen im Juli 1901). Thermale Quellen, welche diese eigentümliche Erscheinung erklären könnten, liefsen sich nirgends nachweisen, obwohl ein kleiner derartiger See sogar abgezapft wurde. Gegen Thermalquellen spricht auch der Umstand, dafs der angeführten hohen Temperatur im Sommer, eine solche von nur 30° gegenüber steht, als der Teich zugefroren war. Ebensowenig kann man mit chemischen Prozessen (Verwesung, Verbrennung, Oxydation) die auffallende Erwärmung erklären, da nirgends Verbrennungsprodd. (CO_2) entweichen oder sich genügend grofse Lager organischer Substanz oder etwa von Pyrit nachweisen lassen. Nachweislich erwärmen sich die Hauptseen im April und Mai bedeutender als zu Anfang des Sommers, im Herbst steigt dann die Temperatur abermals, ferner ist bekannt, dafs bei klarem, beständigem Wetter die Temperatur aller Wasserschichten pro Tag um etwa 1° steigt, diese Umstände sprechen dafür, dafs die Sonne die ungewöhnliche Erwärmung hervorruft. Da die letztere nirgends sonst beobachtet ist, wurde je ein kleiner Teich süfsen und salzigen W. der Bestrahlung ausgesetzt, dabei zeigte sich keine Temperaturdifferenz, eine solche trat erst ein, als auf das Salzwasser eine Süfswasserschicht gebracht wurde. Da nun auch die in Rede stehenden natürlichen Seen oberflächlich süfses W. zugeführt erhalten, ist zu schliefsen, dafs auch bei ihnen die Süfswasserschicht die starke Erwärmung der darunter befindlichen starken Salzlösung ermöglicht. Wird, wie beim schwarzen See, die süfse Schicht zu mächtig (mehr als 2 m), so tritt die Temperaturerhöhung nicht ein, und der See erwärmt sich, wie jeder andere. Fll. leiten die Wärme aufserordentlich schlecht, durch Strömungen kann sie sich in den Seen nicht ausbreiten, so speichert sie sich in der angeführten auffälligen Menge an. Auch rechnerisch läfst sich erweisen, dafs wesentlich mehr Wärme zugeführt wird, als verloren gehen kann u. dafs die eintretende Temperaturdifferenz der vorhandenen Konzentrationsdifferenz entspricht. So sind die ungarischen Salzseen natürliche Wärmeakkumulatoren, und andere von der Sonne beschienene Soolen würden sich zu solchen machen lassen, wenn man eine Süfswasserschicht vorsichtig darüber breitete. (Földtani Közlöny **31**. 1—21. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

M. Passerini, *Über den Schlammregen (Blutregen) in Florenz am Abend des 10. März 1901.* Die rötliche M. enthielt 12,3964% CaO, 1,4789% MgO, 6,9764%

Fe_2O_3, 23,6159% Al_2O_3, 1,0224% K_2O, 0,5614% Na_2O, 44,3709% SiO_2 u. 10,4677% organische und flüchtige Substanzen, bestand daher hauptsächlich aus Kiesel, Aluminium-, Calciumsilikat, Eisenoxyd und organischer Substanz und geringen Mengen anderer Silikate, Carbonate, Sulfate etc. Vf. teilt noch einen Auszug aus dem mineralogischen Gutachten von D'ACHIARDI mit und erörtert sodann kurz die verschiedenen Hypothesen über den Ursprung derartiger, öfters beobachteter sog. Blutregen. (L'Orosi **24**. 325—32. Oktober 1901. Chem. Lab. dell' Istituto di Scandicci. [Florenz].) ROTH.

G. Linck, *Der Meteorit (Chondrit) von Meuselbach i. Th.* Der 870 g schwere Meteorit befindet sich im fürstlichen Naturalienkabinet in Rudolstadt. Die Erze sind in der M. ziemlich unregelmäßig verteilt und sind Nickeleisen, Troilit und Chromeisenerz. Das Nickeleisen hat:

Fe	Ni	Co	Cu	Summe
85,04	13,61	1,35	Sp.	100,00

und entspricht demnach der Legierung $(Ni \cdot Co)Fe_6$, also dem Kamazit. Chromit bildet nur winzige Individuen. Unter den durch Königswasser zersetzbaren Silikaten herrscht meist ein Olivin von der empirischen Zus. $(Fe_2 \cdot Mg_2)_2SiO_4$ vor; aus einem Analysenergebnis des unl. Silikatanteils ist auf Bronzit als wesentlichen Bestandteil zu schließen. (Ann. d. K. K. nat.-hist. Hofmus. **13**. 103–14; Z. Krystall. **35**. 412 bis 413. Ref. DÜLL.) ETZOLD.

Technische Chemie.

R. Knietsch, *Über die Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dem Kontaktverfahren.* (Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 19. Oktober 1901.) Nach einem Hinweis darauf, daß die Schwefelsäure zur Zeit nicht nur die Grundlage der anorganischen Großindustrie ist, sondern auch für die Gewerbe und speziell für die Fabrikation organischer Farbstoffe (Alizarin, Indigo) eine täglich wachsende Bedeutung gewonnen hat, gab der Redner einen geschichtlichen Überblick über die Verss., bei der Darst. dieser S. den Bleikammerprozeß durch das Kontaktverfahren zu verdrängen. Diese Verss. datieren von der Entdeckung der katalytischen Wirkung des Platins bei der Schwefelsäurebildung durch PHILIPPS (1831); eine zweite Periode derselben beginnt 1852 mit der Auffindung noch anderer Katalysatoren durch WÖHLER u. MAHLA; die dritte Periode (1875) ist durch die Arbeiten CL. WINKLER's charakterisiert, welche im wesentlichen zur Darst. rauchender Schwefelsäure aus einem stöchiometrischen Gemisch von 2 Vol. SO_2 + 1 Vol. O führten; in der vierten, jüngsten Periode ist man zur Verwendung von *Röstgasen* zurückgekehrt. — Bezüglich des letzteren Ausgangsmaterials liegt aus neuester Zeit eine Angabe von WINKLER vor, daß es auf der Muldener Hütte gelungen sei, $^2/_3$ bis höchstens $^3/_4$ der in den Gasen vorhandenen schwefligen S. in Schwefelsäure überzuführen. — Als die Verss. zur Lösung des Problems, Röstgase durch Kontaktwirkung vollkommen in Schwefelsäure umzuwandeln, von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik aufgenommen wurden, ging man von der Überlegung aus, daß die den Kammerprozeß verlassenden Gase immer noch 6 Volumprozente Sauerstoff enthalten; da ein derartiger Überschuß an O auch in den Röstgasen vorhanden ist, so mußte es gelingen, sämtliches SO_2 zu SO_3 zu oxydieren. Bei Verss. im Laboratorium mit den reinen Gasen ergab sich zunächst, daß eine Verdünnung der reagierenden Gase mit Luft, Sauerstoff oder Stickstoff der quantitativen Umsetzung nicht hinderlich ist, ein Überschuß an Sauerstoff vielmehr günstig wirkt. Auch mit Röstgasen, die mechanisch von Asche, Flugstaub etc. befreit u. mit Schwefelsäure gewaschen waren, wurden die besten Resultate

erzielt. — Beim Arbeiten in grofsem Mafsstabe stellte es sich jedoch bald heraus, dafs die Kontaktmasse — für eine solche hat sich bisher nur fein verteiltes *Platin* als geeignet erwiesen — nach einiger Zeit unbrauchbar wurde. — Als Ursache dieser Erscheinung wurde ermittelt, dafs zahlreiche Substanzen, vor allem jedoch das *Arsen*, bei dem Kontaktprozefs auf das Platin eine „giftartige" Wirkung ausüben; schon bei einem Gehalt von 1—2% As_2O_3 (auf das Platin bezogen) ist die Kontaktmasse völlig unbrauchbar. Da ferner auch das Eindringen von Staub etc. in die Kontaktmasse die Wirksamkeit der letzteren durch mechanische Umhüllung herabsetzt, so galt es, den in Röstgasen befindlichen „*Hüttenrauch*" völlig niederzuschlagen und in die Kontaktöfen nur ein von allen Verunreinigungen befreites, aus SO_2, O und N bestehendes Gasgemisch eintreten zu lassen. — Die Lösung dieser Aufgabe war ungeheuer schwierig; sie gelang schliefslich durch systematisches langsames Abkühlen, Filtrieren, Waschen etc. des Gasstromes. Zum Niederschlagen der letzten, geringen Nebelmengen, die aus unverbranntem, Spuren von As enthaltendem Schwefel bestanden, erwies sich nur das Einblasen von Wasserdampf in die noch h. Röstgase als wirksam. Hierdurch werden die Gase so gut durchgemischt, dafs auch die letzten Reste Schwefel verbrennen; ferner wird hierbei die in den Gasen vorhandene hochprozentige Schwefelsäure so weit verdünnt, dafs sie sich nicht mehr in den eisernen Vorkühlungen kondensiert und diese unter B. von (arsenhaltigem) Wasserstoff angreift, sondern erst in den bleiernen Hauptkühlungen verflüssigt wird, welche wiederum dem Angriff der schwächeren Säure weit länger Stand halten. Das Einblasen von Wasserdampf verhindert ferner das Entstehen harter Flugstaubkrusten in den Kanälen und Kühlanlagen.

Da der chemische Verlauf des Kontaktprozesses exothermisch ist:

$$SO_2 + O = SO_3 + 22600 \text{ cal},$$

so erwies sich das anfänglich für erforderlich gehaltene Erhitzen der Kontaktröhren auf dunkle Rotglut, sowie auch das Schützen der Röhren vor Abkühlung, auf das man sich später beschränkte, schliefslich als schädlich; die gröfste Leistungsfähigkeit der Apparate wird erzielt, wenn man nur die Stelle, an welcher die Röstgase auf den Platinasbest auftreffen, erhitzt und im übrigen die Öfen in regulierbarer Weise durch Luft oder k. Röstgase abkühlt. Ferner stellte es sich heraus, dafs es — entgegen den früheren Anschauungen — überflüssig ist, die Gase unter Druck aufeinander einwirken zu lassen; erforderlich ist es dagegen, dafs die Gase mit der Kontaktmasse in möglichst innige Berührung kommen. Ein App., welcher allen diesen Anforderungen entspricht, ist im DRP. 119059 (C. 1901. I. 865) der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschrieben; derselbe besteht im wesentlichen aus einem Bündel eiserner Röhren, in welchen auf perforierten Platten die Kontaktmasse ausgebreitet ist. — Für die *Absorption des Schwefeltrioxyds* ist eine Schwefelsäure von 97—98%, welche durch kontinuierlichen Zulauf von W. oder verdünnterer S. und ständigen Ablauf des gebildeten konzentrierteren Oleums bei gleicher Konzentration zu erhalten ist, das geeignetste Mittel. — Bei dieser „kritischen" Konzentration von 97—98% zeigt die Schwefelsäure verschiedene charakteristische Änderungen ihrer Eigenschaften: Die Siedepunktkurve bildet hier eine scharfe Spitze, und bei etwa 330° destilliert eine S. von ca. 98½% wie ein einheitlicher Körper; bei stärkerer Konzentration geht dagegen so lange SO_3 über, bis wieder eine 98½%ige S. entstanden ist. — Bei dieser 97—98%igen S. ist die *Dampfspannung*, z. B. bei 100° im Vakuum gemessen, kaum wahrnehmbar; die *Konzentration* ist am gröfsten, das *spezifische Gewicht* am höchsten; der *elektrische Widerstand* beginnt plötzlich zu wachsen und eilt einem dicht vor dem Monohydrat liegenden Maximum mit grofser Geschwindigkeit zu. — Für die *Darstellung rauchender Schwefelsäure* mufs man, um eine völlige Absorption des SO_3 zu erzielen, dem Behälter mit 97—98%iger S. ein

oder mehrere Absorptionsgefäße vorschalten. — Das *Gußeisen*, welches sich zur Herst. von Sammelgefäßen für hydratische Schwefelsäure gut eignet, wird auch von rauchender S. nur wenig angegriffen; durch Eindringen von S. in die Poren des Materials entwickeln sich jedoch Gase (SO_3, H_2S, CO_2), deren starke Spannung schließlich ein Zerspringen der Gußstücke herbeiführt. — *Schmiedeeisen* wird von 10—15%igem Oleum stark korrodiert, ist aber in einer S. mit ca. 27% freiem SO_3 wieder nahezu passiv, so daß schmiedeeiserne Apparate bei der Fabrikation hochprozentiger Oleumsorten lange Zeit verwendet werden können. Diese Erscheinungen hängen damit zusammen, daß die Angreifbarkeit des Schmiedeeisens, wie auch des *Zinks*, durch Schwefelsäure sich mit wachsender Konzentration der S. im gleichen Sinne ändert wie die *elektrische Leitfähigkeit* der Schwefelsäure. Letztere steigt von dem Minimum beim Monohydrat rasch an, erreicht bei 10—15%igem Oleum ein Maximum und geht dann schnell wieder zurück.

Unter den weiteren Eigenschaften der verschiedenen Schwefelsäuresorten sind in erster Linie die *Schmelzpunkte* charakteristisch. Das 100%ige Oleum schm. bei 17,7° (nicht, wie R. Weber fand, bei 14,8°), ist also bei gewöhnlicher Temperatur fl.; durch Zufügen geringer Wassermengen erhöht sich der F., um bei ca. 85% freiem SO_3 im Maximum mit etwa 27° zu erreichen. (Diese Zahlen gelten jedoch nur für frisch bereitete Mischungen; bei längerem Stehen tritt *Polymerisation* ein; die Prodd. schm. dann nicht mehr, sondern sublimieren erst bei höherer Temperatur, wobei sie wieder in die gewöhnliche Modifikation übergehen.) Beim Verdünnen bis zu 60—65% freiem SO_3 sinkt der F. auf 0—2° und steigt dann von neuem auf 36° (B. von Pyroschwefelsäure, $H_2SO_4 + SO_3$). Dieser höchste Punkt der Kurve fällt mit der größten D., der größten Zähigkeit und einem auffallenden Knick in der Kurve der kapillaren Steighöhe nahezu zusammen. — Weitere Verdünnung führt zu einem Minimum von —12° (Gebiet der für Eisen korrosiven Oleumsorten, vgl. oben); die Kurve steigt dann auf + 10° (Monohydrat), sinkt hiernach auf —35° (Schwefelsäure von 66° Bé. des Handels = Hydrat $2H_2SO_4 + H_2O$), erhebt sich von neuem, und zwar auf + 8° (Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$), sinkt dann plötzlich unter — 50°, erhöht sich hierauf nochmals (bei ca 30%ig. S.), um von etwa 20% H_2SO_4-Gehalt ab fast geradlinig dem Nullpunkt zuzueilen. — In der skizzierten Schmelzpunktkurve entspricht jeder Berg einem einfachen Hydrat, während die Thäler Mischungen der benachbarten Hydrate bilden, welche sich durch Krystallisation entmischen. Auf die Beobachtung, daß die Krystalle der zwischen den oberen Wendepunkten liegenden Konzentrationen die Zus. des zugehörigen Maximums zeigen, gründet sich das Verf. von Lunge (DRP. 24402) zur Darst. von Monohydrat. — Die Kurve der *spezifischen Wärme* fällt stetig bis zu ca. 20%ig. Oleum, steigt dann wieder an und erreicht bei absol. SO_3 den hohen Wert 0,77. — Die Kurve der *Lösungswärme* von SO_3, bezw. H_2SO_4 in viel W. verläuft so stetig, daß die B. der verschiedenen Hydrate ohne wesentliche Wärmetönung zu erfolgen erscheint. — Aus der Kurve für die *Ausflußgeschwindigkeit* gleicher Vol. ergiebt sich, daß W. und Schwefelsäureanhydrid fast die gleiche Zähigkeit zeigen; der höchste Gipfel liegt bei der größten D. der rauchenden S., ein niedriger Wendepunkt bei dem Hydrate $H_2SO_4 + H_2O$. — Die *kapillaren Steighöhen* fallen mit dem Ansteigen der Konzentration; kleine Gipfelpunkte lassen sich bei dem Monohydrat und der größten D. erkennen.

Für die *Theorie des Kontaktprozesses* ergab sich folgendes: Bei einem mit Stickstoff verd. stöchiometrischen Gemisch von SO_2 und O erreicht die Ausbeute bei 430° ein Maximum von 80—90% (je nach der Stärke des Gasstromes); ist dagegen, wie in den technischen Röstgasen, die 7 Volumproz. SO_2, 10 Volumproz. O u. 83 Volumproz. N enthalten, der Sauerstoff im Überschuß vorhanden, so ändern sich die Verhältnisse wesentlich. Schon beim Durchleiten dieses Gasgemisches durch eine leere, auf ca. 600° erhitzte Porzellanröhre tritt B. von SO_3, wenn auch nur zu ca. 30%,

ein; ist aber eine Kontaktsubstanz, z. B. platinierter Asbest, vorhanden, so zeigen sich bereits oberhalb 200° die ersten Spuren von SO_3, und bei 400—430° wird ein 98—99%iger Umsatz erreicht. Bei noch höherer Temperatur beginnt das SO_3 zu zerfallen: bei 700—750° werden nur 60—70% SO_3 in SO_2 übergeführt, bei 900 bis 1000° sinkt die Ausbeute auf 0°. — Nimmt man die Menge der Kontaktsubstanz zu klein, bezw. steigert die Stärke des Gasstromes zu sehr, so wird das Bild der Ausbeutekurven in dem Sinne verändert, daſs mit fallenden Platinmengen, bezw. steigender Stromstärke sich das Optimum der Temperatur erhöht, das Maximum des erreichbaren Umsatzes aber stark abnimmt. — Der Zerfall des SO_3 ist von der Natur der Kontaktsubstanz ziemlich unabhängig, steht aber in direkter Beziehung zur Höhe der Temperatur. Fertig gebildetes SO_3 ist bei Abwesenheit von Kontaktsubstanz gegen hohe Temperaturen recht beständig; selbst bei 1200° ist seine Zers. noch keine vollständige. — Die Ermittelung der isothermen Bildungsgeschwindigkeit von SO_3 aus SO_2 und O bei wechselnden Platinmengen, bezw. verschiedener Zeitdauer ergab, daſs die Ausbeutekurven, mit 0 beginnend und asymptotisch verlaufend, dem der Temperatur entsprechenden Maximum zustreben. Mit steigender Temperatur und zunehmendem Gehalt an SO_3 wird die Anfangsgeschwindigkeit immer gröſser und die Ausbeute immer geringer. — Das erste Auftreffen der Röstgase auf die Kontaktmasse muſs demnach mit einer sehr heftigen Rk. verbunden und die entwickelte Wärme so stark sein, daſs ein weiteres Erhitzen des App. zur Zers. von SO_3 führt. — Als Kontaktmasse ist hier nur das Platin geeignet, und zwar deshalb, weil dasselbe bereits bei etwa 430° seine höchste Wirksamkeit ausübt, also bei einer noch innerhalb der Bildungszone (200—450°) des SO_3 liegenden Temperatur.

In welchem Maſse die Schwefelsäureproduktion der Badischen Anilin- u. Sodafabrik seit Einführung des Kontaktverfahrens gestiegen ist, ergiebt sich aus folgender Übersicht:

Im	Jahre	1888	jährliche	Produktion	an	SO_3	.	18 500	tons
„	„	1894	„	„	„	„	.	39 000	„
„	„	1899	„	„	„	„	.	89 600	„
„	„	1900	„	„	„	„	.	116 000	„

Am Schlusse des Vortrages sind im Original (S. 4099 ff.) ausführliche Tabellen abgedruckt, welche Angaben bringen über die Schmelztemperaturen, das spezifische Gewicht, die spezifische Wärme, die Lösungswärme, den elektrischen Widerstand, die Siedepunkte, den Dampfdruck, die Ausfluſsgeschwindigkeit, die kapillare Steighöhe von Schwefelsäure der verschiedensten Konzentration, ferner über die Angreifbarkeit von Guſs-, Schmiede- und Fluſseisen durch Schwefelsäure. Als letzte folgt eine Tabelle zur Auffindung des freien SO_3 verschiedener Oleumsorten aus dem analytisch ermittelten Gehalt der SS. an gesamtem SO_3. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4069—4115. 28/12. [19/10.*] 1901. Lab. der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Ludwigshafen a. Rh.) STELZNER.

F. Pollak, *Die substantiven Schefelfarbstoffe.* (Vergl. Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 465; C. **1900**. II. 1041.) Im Lauf des letzten Jahres sind eine groſse Anzahl neuer Verff. zur Veröffentlichung gelangt, die aber noch keine völlige Klarheit über die Konstitution der Schwefelfarbstoffe gebracht haben; die Theorie von RIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 796; C. **1900**. I. 852), welcher in den einfachen Schwefelfarbstoffen die Gruppe $\begin{matrix}-N\\-N\end{matrix}\!\!>\!S$ als Chromophor annimmt, ist nach Ansicht des Vf.'s noch nicht erwiesen. Vf. führt eine groſse Anzahl neuer Schwefelfarbstoffe auf, die von den verschiedensten Firmen aus fetten u. fettaromatischen Verbb., aus einfachen Benzolderivaten, aus Naphtalinderivaten und aus Diphenylaminderivaten gewonnen werden,

u. bespricht ihre Darst. und Verwendung u. die bezüglich ihrer Konstitution angestellten Spekulationen. (Österr. Chemiker-Ztg. 4. 557—63. 15/12. 1901.) HENLE.

Bibliographie.

O'Connor, H, The Gas Engineers Pocket book. Comprising tables, notes and memoranda relating to the manufacture, distribution and use of Coal Gas. 2. edition, revised. London 1901. 8. with illustrations. leather. Mark 10,80.

Pechmann, H. v., Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse nach C. ZIMMERMANN. Zum Gebrauche im chemischen Laboratorium des Staates zu München. 10. Auflage. München 1901. 8. IV u. 90 SS. Mark 3.

Anleitung zur qualitativen Analyse. 10. Auflage. 124 SS. Mark 3.

Raoult, F. M., Cryoscopie. Paris 1901. 8. 160 pg. cart. Mark 1,80.

Sachsse, R., Chemie für Landwirte: Ein Kompendium in Fragen und Antworten. Bautzen 1901. gr. 8. III u. 130 SS. Leinenband. Mark 2.

Schmidt, E., Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie. 4., vermehrte Auflage. Band II: Organische Chemie. Braunschweig 1901. gr. 8. XXXIII u. 1944 SS. mit 115 Holzschnitten. Mark 34.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1898—1901. 1168 und 1977 SS. mit 1 Spektraltafel u. 287 Holzschnitten. Mark 54.

Schreinemakers, F. A. H., Een blik in de Ontwikkeling der Scheikunde. Leiden 1901. gr. 8. 31 pg.

Siebert, G., Lehrbnch der Chemie u. Mineralogie für höhere Lehranstalten. 3 Teile. (Einleitung in die Chemie u. Mineralogie, anorganische u. organische Chemie.) Braunschweig 1901. 8. 109, 150 u. 166 SS. mit 1 Spektraltafel u. 223 Holzschnitten. Mark 3,50.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12h. Nr. 125882 vom 4/12. 1900. [10/1. 1902].

Anton Nettl, Prag, *Verfahren zur Herstellung einer röhrenförmigen Elektrodenschutzvorrichtung.* Zwecks Umhüllung des Elektrodenträgers versieht man eine an beiden Seiten offene Röhre aus einem chemisch indifferenten u. nicht leitenden Materiale mit einem feinen Längsriſs, welcher mittels geeigneter Spreizmittel zur Aufnahme der Elektrode geöffnet wird u. sich nach Entfernung des Spreizmittels unter gleichzeitiger Festklemmung der Elektrode schlieſst.

Kl. 12i. Nr. 127647 vom 11/3. 1900. [10/1. 1902].

Carl Uebel, Stolberg II b. Aachen, *Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure.* Die Salpeterzersetzung wird in zwei Kesseln vorgenommen, von denen der zweite, der Heizquelle am nächsten liegende Kessel stets eine gewisse Menge etwa 300° heiſses Bisulfat enthält. Im ersten Kessel, der mit Salpeter u. Schwefelsäure, bezw. Polysulfat frisch beschickt wird, findet eine Destillation starker Salpetersäure statt, während die Austreibung der letzten Reste Salpetersäure u. W. durch Ablassen der bei 170—180° unvollständig abgetriebenen Reaktionsmasse des ersten Kessels in das heiſse Bisulfat des in direktem Feuer liegenden zweiten Kessels erfolgt. Die Darst. der starken Salpetersäure findet zweckmäſsig in zwei, abwechselnd durch die abziehenden Feuergase erhitzten Kesseln statt, welche abwechselnd beschickt u. in den auf 300—320° erhitzten Kessel abgelassen werden.

Kl. 12a. Nr. 127433 vom 14/7. 1900. [7/1. 1902].

Hippolyte Palaa, Felix Cotta und **Adolphe Gouin**, Marseille, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Kupfersulfat und anderen Metallsulfaten unter gleichzeitiger Gewinnung von kaustischem Alkali.* Die Elektrolyse geschieht unter Verwendung von Alkalisulfatlsg als Elektrolyt und von l. Anoden aus dem entsprechenden Metall (z. B. Kupfer) u. unter Anwendung einer zwischen zwei poröse Scheidewände eingeschlossenen, den Anoden- vom Kathodenraum trennenden Flüssigkeitsschicht. In dieser Schicht treffen durch die Scheidewände etwa hindurch gehende Teile der Zersetzungsprodd. (Metallsulfat und Alkalihydroxyd) unter Ausscheidung von Metalloxyd zusammen, und letzteres würde sich auf der Oberfläche der Scheidewände festsetzen u. die Elektrolyse verhindern. Dieser Übelstand wird nun dadurch vermieden, daſs die zwischen Anoden- und Kathodenraum angeordnete Fl., bestehend aus verd. (20%iger) Schwefelsäure oder aus einer mit dieser S. schwach angesäuerten Alkalisulfatlsg. in steter Zirkulation erhalten wird. Das in die Schicht hinein diffundierte Alkalihydrat wird durch die Schwefelsäure neutralisiert und das mitgeführte Metallsulfat auſserhalb der Zelle aus der Flüssigkeit entfernt, worauf dieselbe in die Zelle zurückkehrt.

Kl. 16. Nr. 127087 vom 4/3. 99. [4/1. 1902].

Gebr. Douglas, Strehla a. E., *Verfahren zur Verhütung des Entweichens von Siliciumfluorid bei der Aufschlieſsung von Phosphaten.* Das Entweichen der die Vegetation schwer schädigenden *Siliciumfluoriddämpfe* beim Aufschlieſsen fluorhaltiger Phosphorite soll vermieden werden durch Zusatz solcher Salze, welche durch Schwefelsäure schwer zersetzbare Kieselfluorverbindungen bilden, insbesondere durch Zusatz von Kalium-, Natrium- u. Ammoniumsalzen, besonders Sulfaten, zu der etwa 54—60° Bé. starken Aufschluſsschwefelsäure, gegen welche das entstehende Kieselfluoralkali bei der in Frage stehenden Temperatur widerstandsfähig ist.

Kl. 22b. Nr. 127532 vom 22/3. 1900. [7/1. 1902].

(Zus.-Pat. zu Nr. 114199 vom 22/1. 99.; vgl. C. **1900**. II. 884.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe.* Das Verf. des Pat. 114199 wird dahin abgeändert, daſs zwecks Darst. blauer Farbstoffe *(Bromchinizarinblau)* statt der dort verwendeten *Halogenchinizarine* hier *Dibromerythrooxyanthrachinon* mit primären aromatischen Diaminen (beispielsweise *p-Toluidin*) kondensiert wird. Das Dibromerythrooxyanthrachinon, $C_6H_4<\overset{CO}{CO}>C_6H_4\cdot(OH)^1\cdot Br_2^{2,4}$, durch Einw. von *Brom* auf *Erythrooxyanthrachinonsulfosäure* erhalten, rotgelbe Nadeln, F. 233°, l. in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die durch Borsäure bedeutend röter wird, in Natronlauge mit roter Farbe l., tauscht dabei nicht, wie das Halogenchinizarin, das in β- oder 2-Stellung befindliche, sondern das in α- oder 4-Stellung befindliche Bromatom gegen den Alphylidorest aus, so daſs man zu einem bromierten Chinizarinblau, $C_6H_4<\overset{CO}{CO}>C_6H_4\cdot(OH)^1\cdot Br^3\cdot(NH\cdot R)^4$, gelangt.

Kl. 22d. Nr. 127440 vom 25/5. 1900. [7/1. 1902].

(Zus.-Pat. zu Nr. 120560 vom 19/10. 98.; vgl. C. **1901**. I. 1187.)

The Clayton Aniline Co., lim., Clayton-Manchester, *Verfahren zur Darstellung echter substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe.* Nach vorliegender weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpatents kann in vielen Fällen zur B. der Farbstoffe auch eine geringere Menge Thiosulfats, als für die B. einer Dithiosulfosäure nötig ist, verwendet werden. Die Nüance der Farbstoffe verschiebt sich hierbei nach braun, wohl infolge des Ersatzes der Dithiosulfosäuren durch Monothiosulfosäuren, die im Falle des p-Phenylendiamins für eine äquivalente Menge Thiosulfat, Oxydationsmittel und Diamin, ohne wesentliche Beeinträchtigung des Resultats, eingesetzt werden konnten.

Im allgemeinen geschieht die Darst. der neuen Farbstoffe zweckmäſsig in einer

Operation, indem das als Ausgangsmaterial dienende Prod. oder Gemisch von Prodd. unter für die B. von Monothiosulfosäuren geeigneten Bedingungen bei Ggw. von Thiosulfat der Oxydation unterworfen wird. Doch kann auch erst die *p-Phenylendiaminmonothiosulfosäure* isoliert werden und diese unter Beigabe von p-Phenylendiamin und Oxydationsmittel und durch Kochen mit Schwefelsäure in den Farbstoff übergeführt werden.

Kl. 22a. Nr. 127441 vom 22/3. 1901. [7/1. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 112298 vom 9/7. 99.; vgl. früheres Zus.-Pat. 114270; C. **1900**. II. 999.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, substantiven Baumwollfarbstoffs.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daſs an Stelle des dort verwendeten *Dinitrodi-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamins* hier ein Chlordinitroderivat dieses Körpers verwendet wird, welches durch Kondensation von 1 Mol. *3,5-Dinitro-1,2,4-trichlorbenzol* (JUNGFLEISCH, Jahresber. Fortschr. Chemie **1868**. 351) und 2 Mol. *p-Amidophenol* bei Ggw. salzsäurebindender Mittel (Soda, Natriumacetat), erhalten wird und wahrscheinlich die Zus. $C_6H\cdot(NH\cdot C_6H_4\cdot OH)_2^{1,3}\cdot(NO_2)_2^{2,6}\cdot Cl^4$ hat; orangefarbenes Krystallpulver, sintert bei ca. 155° und verkohlt bei ca. 215° unter Aufschäumen, unl. in W.; in A., besonders w., ll., wl. in Ä., in der Kälte in verd. Natronlauge mit gelbroter Farbe ll., bei schwachem Erwärmen mit schmutzig roter Farbe l. in wss. Sodalsg. und wird auf Zusatz von Mineralsäuren hieraus wieder in rötlichgelben Flocken abgeschieden.

Kl. 22d. Nr. 127676 vom 26/4. 1901. [10/1. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffs.* Zur Darst. eines Baumwolle direkt braun färbenden, schwefelhaltigen Farbstoffs erhitzt man *Hexanitrodiphenylamin* (*Dipikrylamin, Aurantia*) mit Schwefel u. Schwefelalkali. Durch Nachbehandeln mit Chromalaun oder mit Kupfervitriol oder mit Chromkali, Kupfervitriol und Essigsäure findet eine Vertiefung des Tones der Färbungen statt; durch Einw. von Chromkali und Schwefelsäure oder von Wasserstoffsuperoxyd werden die Töne etwas heller. Durch Kuppeln mit Diazoverbb. auf der Faser, sowie durch Diazotieren und Kuppeln entstehen neue wertvolle Nüancen.

Kl. 22d. Nr. 127835 vom 7/12. 99. [6/1. 1902].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffes.* Der neue Farbstoff wird erhalten, indem man das Dinitrophenol, $C_6H_3(OH)^1(NO_2)_2^{2,4}$, mit Schwefel und Schwefelalkali in wss. Lsg. zum Sieden erhitzt. Dieses Arbeiten in wss. Lsg. bietet dem sonst üblichen Schmelzverfahren gegenüber Vorteile, die namentlich in der dauernden Homogenität der Reaktionsmasse begründet sind. Aufserdem ist der Farbstoff von dem nach dem Schmelzverf. aus Dinitrophenol (Pat. 98437, vgl. C. **98**. II. 912, amerik. Pat. 618152 u. brit. Pat. 19831/96) erhaltenen verschieden.

Kl. 39b. Nr. 127816 vom 30/6. 1900. [10/1. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen.* Man verfährt in der bisher üblichen Weise unter gänzlichem oder teilweisem Ersatz des Camphers durch neutrale *Phtalsäurealkyl-* und *-alphylester.*

Kl. 53h. Nr. 127376 vom 20/7. 1900. [10/1. 1902].

Julius Sprinz, Breslau, *Verfahren zur Herstellung von Margarine, welche beim Braten das der Naturbutter eigentümliche Brataroma entwickelt.* Die zur Margarinefabrikation dienende Milch erhält einen Zusatz von *Cholesterin*, bezw. *Cholesterinestern* (auf 1 kg Margarine 1 g Cholesterin).

Schluſs der Redaktion: den 6. Januar 1902.

Rimatori, C. 279.
Riva, C. 278.
Roeder, G. 267.
Rohland, P. 249
Rübel, E. A. 256.
Ruhemann, S. 265.
Sarwey, O 273.
Schiff, S. 237.
Schöndorff, B. 267.
Scholtz, M. 251.
Schulze, E. 270.
Schweitzer, A. 242.
Sevin, O. 258.
Soden, H. v. 256.
Spiro, K. 268.
Stansfield, E. 247.
Stokes, H. N. 279.
Sutherst, W. F. 277.
Talieff, C. 254.
Troeger, J. 260.
Tscherniac, J. 252.
Tutzing, R. W. 277.
Wahl, A. 251.
Walden, P. 263.
Weigert, F. 280.
Wöhler, L. 239.
Wojczyński, M. 272.
Wróblewski, A. 272.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 13. Januar 1902.

12i. F. 15203. **Hydrosulfitpräparat**, Verfahren zur Darstellung eines haltbaren festen —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5/7. 1901.

12m. B 28695. **Thonerde**, Verfahren zur Herstellung schwefelsaurer — von hoher Reinheit und leicht und klar löslicher krystallisierter Form. Dr. Johannes Bock, Oberlössnitz bei Dresden. 23/2. 1901.

12p. B. 29108. **Indoxyl**, Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 24/4. 1901.

12q. B. 29053. **β-Methylanthrachinon**, Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16/4. 1901.

12q. B. 29761. **Nitrokörper**, Verfahren zur Reduktion aromatischer — zu Aminen; Zus. z. Anm. B. 29262. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 31/7. 1901.

12q. F. 13765. **Polyoxyverbindungen**, Verfahren zur Darstellung alkalisch reagierender Additionsprodukte aromatischer —. Farbenfabriken vorm. Friedr Bayer & Co., Elberfeld. 31/1. 1901.

12q F. 13897. **Oxyanthrachinone**, Verfahren zur Darstellung p-halogensubstituierter —; Zus. z. Anm F. 13738. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5/8. 1901.

22a. B. 29549 **Disazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren — für Wolle unter Verwendung der Phenol-o-sulfosäure. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/6. 1901.

22b. C. 9986 **Farbstoffe der Akridinreihe**, Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 4/7. 1901.

22g. S. 14796. **Leder**, Verfahren zum Lackieren von —. D. Sohn, Frankfurt a. M. 28/3 1901.

22i. M. 18967. **Klebstoff**, Verfahren zur Herstellung eines flüssigen —. Dr. D. Morck, Wiesbaden. 15/8. 1900.

23e. A. 5962. **Spiritusseife**, Verfahren zur Herstellung einer salbenartigen —. Richard Adam, Friedenau b. Berlin. 6/9. 1898.

Klasse:

40a. F. 13612. **Metallgewinnung**, Verfahren zur elektrolytischen — aus Erz n. Hans Albert Frasch, Hamilton, Canada. 17/12. 1900.

40a. J. 6080. **Gold- und Silbergewinnung**, Verfahren zur — durch Amalgamation; Zus. z. Anm. J. 6029. The International Metal Extraction Company, Denver. 7/1. 1901.

16. Januar 1902.

12p. K. 21151. **Cinnamylchininchlorhydrat**, Verfahren zur Darstellung des —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 15/4. 1901.

12q. F. 15560. **Phenylglycin**, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Homologen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 5/11. 1901.

13d. F. 13470. **Dampf**, Vorrichtung zur Überhitzung von — durch Mischung des Dampfes mit den Heizgasen. Wilhelm Fischbach, Galata, Konstantinopel. 7/11. 1900.

22b. B. 29065. **Farbkörper**, Verfahren zur Darstellung von — aus Halogenoxymethylanthrachinon. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 17/4. 1901.

22d. K. 20957. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, direkt ziehenden —. Emil Kocchlin, Mülhausen i. E. 12/8. 1901.

22d. S. 14431. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer —; Zus. z. Pat. 113893. Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris. 5/1. 1901.

22g. Z 3239. **Wasserglas**, Verfahren, um alkalihaltiges — für Anstrichszwecke geeignet zu machen —. Dr. Johann Nic. Zeitler, München. 6/4. 1901.

23a. Sch. 17778. **Ylang-Ylangöl**, Verfahren zur Darstellung von künstlichem —. Schimmel & Co., Miltitz b. Leipzig. 23/9. 1901.

40a. G. 15318. **Zinn aus Weissblechabfällen**, Verfahren zur elektrolytischen Wiedergewinnung von — u dgl. Charles Lyon Gelstharpe und Frederick Gelstharpe, Manchester. 5/2. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

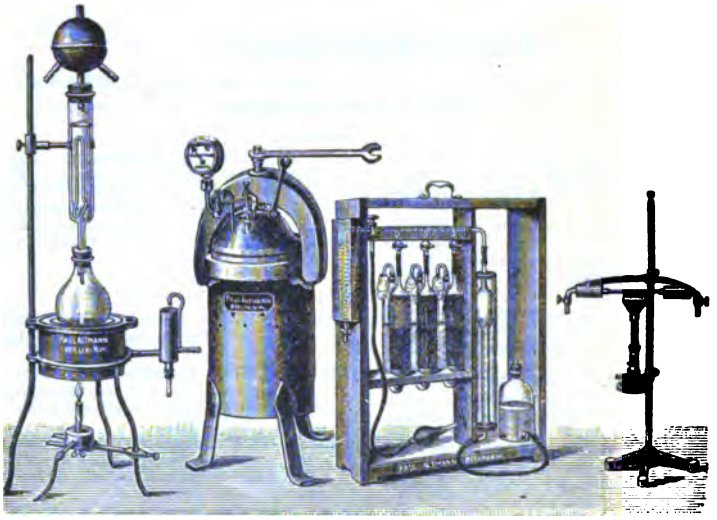
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Chemiker, Dr. phil., Kaufmann mit Sprachkenntnissen, geprüfter Nahrungsmittelchemiker, 28 J., Ia. Referenzen, umfassende Kenntnisse und firm in allen Analysen, seit 4 Jahren in der Praxis, sucht bald oder später Posten in der Technik od. Laboratorium. Off. u. J. R. 9689 an Rudolf Mosse, Berlin SW.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Offerire z. Anlage einer **Fabrik** 11 Morgen gr. Grundst., nahe elektr. Bahn Hannover, Gebäude vorhanden. **C. Palm, Hannover,** Seelhorststrasse 3 A.

Buchhandlung **Gustav Fock, G. m. b. H.,** Leipzig, sucht zu kaufen:

Chemisches Centralblatt,

komplette Serien, sowie einzelne Bände.

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I

gegr. 1874

Inh.: **Dr. B. Alexander-Katz.**

Spezialist für chemische Industrie.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 5.
S. 289—340.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. H. Thoms, Über einen neuen Trockenkasten 289. — G. Guglielmo, Beschreibung eines Signalapparates etc. 290.

Allgemeine und physikalische Chemie. H. Landolt, W. Ostwald u. K. Seubert, Dritter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte 290. — W. Hittorf, Bemerkungen über die Bestimmung der Überführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen etc. 291. — Julius Walther, Synthese von organischen Säuren, Kohlehydraten etc. 291. — G. Guglielmo, Neue Methoden der Bestimmung des Molekulargewichtes der in verdünnten Lösungen enthaltenen Körper 292. — H. W. Bakhuis Roozeboom, Neue Methode zur Darstellung von Lösungswärmen 292. — G. J. W. Bremer, Die Dichte und die Wärmeausdehnung von Lösungen von Magnesiumchlorid 293. — J. H. van't Hoff, Die Bildung des natürlichen Anhydrits etc. 293. — H. Wichelhaus, Apparat zu Versuchen mit Schwefeltrioxyd 294.

Anorganische Chemie. Anson G. Betts, Methode zur Extraktion des Broms 295. — J. M. van Bemmelen, Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure 295. — R. F. D'Arcy, Die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Licht etc. 295. — Henri Moissan, Über das Ammonium 296. — H. Behrens, Zur Kenntnis der Metalle der Ceriumgruppe 296. — H. Warth, Wechselwirkung zwischen Thonerde und Eisenoxyd bei beginnender Weifsglut 297.

Organische Chemie. Richard Meyer, Probleme der organischen Chemie 298. — Marcel Guerbet, Einwirkung des normalen Propyl- und Butylalkohols auf ihre Natriumderivate etc. 298. — G. Bemont, Unters. des Gärungsamylalkohols 298. — J. Klimont, Einwirkung überhitzten Wasserdampfes etc. 298. — Ernst Edw. Sundwik, Notiz, betreffend die Birotation des Chitosamins 298. — E. E. Blaise, Neue Reaktionen der Organometallderivate etc. 299. — Wilhelm Sternberg, Verb. von Weinsäure mit Formaldehyd 299; Einwirkung von Formaldehyd etc. 299. — E. Schulze u. E. Winterstein, Zur Kenntnis des Arginins etc. 300. — E. Winterstein, Methode zur Abscheidung der organischen Basen aus den Phosphorwolframsäureniederschlägen etc. 301. — P. Ravn Sollied, Vorkommen von Methylpentosan etc. 301. — E. Salkowski, Darstellung des Xylans 301. — B. Slowtzoff,

Verhalten des Xylans im Tierkörper 302. — Wilhelm Koenigs u. Eduard Knorr, Über Heptacetylmaltosenitrat etc. 302. — A. Wahl, Hyposulfite der aromatischen Amine 303. — Walther Borsche, Neue Reaktion der Semicarbazone 303. — H. Euler u. A. Hantzsch, Über ein festes Diazoniumcyanid etc. 305. — K. Auwers, Über Pseudophenole 305. — K. Auwers und C. Schumann, Über Nitro- und Rhodanpseudophenole etc. 307. — G. Stephani, Zur Kenntnis der Pseudophenole 310. — W. Richter, Zur Kenntnis halogenierter Phenole 311. — P. N. Raikow u. P. Schtarbanow, Verbb. von aromatischen Aldehyden und den Estern aromatischer Säuren mit Orthophosphorsäure etc. 311. — G. Oddo u. E. Mameli, Über die Kolbe'sche Reaktion der Bildung von aromatischen Oxysäuren etc. 312. — Heinrich Seidel, Über Derivate der Nitrophtalsäuren 313. — Albert Hesse, Entwickelung des Jasminriechstoffs 313. — James Walker, Über Sauerstoffbasen 314. — R. Fosse, Basische Eigenschaften etc. des Sauerstoffs in der Xanthenreihe 314. — E. Strohbach, Über Xanthone aus 2,3-Oxynaphtoësäure etc. 314; Über Naphtakridone etc. 315; Über die 2-Chlor-3-naphtoësäure 317; Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid etc. 317. — Wilhelm Koenigs, Über Kondensationen von Formaldehyd etc. 318. — Wilhelm Koenigs und Eduard Bischkopff, Kondensation von Formaldehyd mit α-Äthylchinolin etc. 319. — Wilhelm Koenigs und Ferdinand Stockhausen, Über Kondensation von β-Methylchinaldin etc. mit Formaldehyd 319. — Wilhelm Koenigs, Über Kondensationsprodukte der Homonikotinsäure mit Formaldehyd etc. 320. — F. Ullmann und A. Marić, Über Diaminoakridiniumverbb. 322; Über 3'-Dimethylamino-1,2-naphtakridin 323. — Heinrich Bechhold, Über Phosphorsäureester von Eieralbumin 324. — C. H. L. Schmidt, Quantitative Bestimmung der bei der Jodierung von Albuminstoffen entstehenden Jodsäure etc. 325.

Physiologische Chemie. Alexander Nathansohn, Lehre vom Stoffaustausch 325. — Rich. v. Zeynek, Über den blauen Farbstoff etc. 326. — G. André, Veränderung der organischen Substanz beim Keimen 326. — Gabriel Bertrand, Bläuung einiger Pilze 326. — Emile Laurent, Entwickelung der Wurzelknöllchen etc. 327. — Jac. Wohlmuth, Jodgehalt der Schilddrüsen von Schafen 327. — Eug. Thibault, Künstliche Pepsinverdauung etc. 327. — Friedrich Reich-Herzberge, Einwirkung von Trypsin auf Leim 327. — E. Pflüger, Bedeutung der Seifen etc. 328. — Albert Dietze, Einfluß von Bariumoxydhydrat etc. auf die tryptische Verdauung 328. — Otto Loewi, Über Eiweißsynthese im Tierkörper 329.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. H. Dropp Richmond, Zusammensetzung der Milch 329. — Norman Leonard, Die Beziehung zwischen Dichte, Fett und fettfreier Trockensubstanz in Milch 331. — Josef Deichstetter, Keimgehalt der Fleischkonserven 331. — A. Bömer, Über Geleeextrakt 331. — R. Sendtner, Prodromos 332. — R. Peters, Zur Unters. des Haferkakaos 332.

Analytische Chemie. Otto Schmatolla, Die Herstellung der Hundertstelnormallösungen etc. 333. — Ferdinand Jean, Zur Bestimmung des Stickstoffs 333. — Charles Ramorino, Bestimmung des Silicums etc. 333. — C. Reichard, Quantitative Bestimmung des Kaliums durch Pikrinsäure 333. — Philip E. Browning, Die Bestimmung von Cäsium und Rubidium als Hydrosulfat etc. 334. — Charles A. Peters, Die Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium als Oxalate 334. — C. R. Gyzander, Volumetrische Bestimmung der Thonerde etc. 334. — L. Portes und A. Desmoulières, Nachweis der Eiweißstoffe im Harn 334. — A. Étard, Abscheidung der Glutaminsäure etc. in Chlorwasserstoffgas 335. — Lindet, Bestimmung der Stärke in den Samen der Getreidearten 335. — A. Hubert, Bestimmung der Gesamtweinsäure in der Hefe etc. 335. — Utz, Qualitative Unters. auf Rohrzucker etc. 336. — Ferdinand Jean, Beiträge zur Wachsanalyse etc. 336.

Patente 336.

Namenregister.

André, G. 326.
Auwers, K. 305. 307.
Bechhold, H. 324.
Behrens, H. 296.
Bemmelen, J. M. van 295.
Bemont, G. 298.
Bertrand, G. 326.
Betts, A. G. 295.
Bischkopff, E. 319.
Blaise, E. E. 299.
Bömer, A. 331.
Borsche, W. 303.
Bremer, G. J. W. 293.
Browning, P. E. 334.
D'Arcy, R. F. 295.
Deichstetter, J. 331.
Desmoulières, A. 334.
Dietze, A. 328.
Étard, A. 335.
Euler, H. 305.
Fosse, R. 314.
Guerbet, M. 298.
Guglielmo, G. 290. 292.
Gyzander, C. R. 334.
Hantzsch, A. 305.
Hesse, A. 313.
Hittorf, W. 291.
Hoff, J. H. van't 293.
Hubert, A. 335.
Jean, F. 333. 336.
Klimont, J. 298.
Knorr, E. 302.
Koenigs, W. 302. 318. 319. 320.
Landolt, H. 290.
Laurent, E. 327.
Leonard, N. 331.
Lindet 335.
Loewi, O. 329.
Mameli, E. 312.
Marić, A. 322. 323.
Meyer, R. 298.
Moissan, H. 296.
Nathansohn, A. 325.
Oddo, G. 312.
Ostwald, W. 290.
Pflüger, E. 328.
Peters, C. A. 334.
Peters, R. 332.
Portes, L. 334.
Raikow, P. N. 311.
Ramorino, C. 333.
Reich-Herzberge, F. 327.
Reichard, C. 333.
Richmond, H. D. 329.
Richter, W. 311
Roozeboom, H. W B. 292.
Salkowski, E. 301.
Schmatolla, O. 333.
Schmidt, C. H. L. 325.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. . Nr. 5. 29. Januar.

Apparate.

H. Thoms, *Über einen neuen Trockenkasten.* Bei einem von G. CHRIST & Co. in Berlin fabrizierten Dampftrockenschrank, in welchem bequem eine konstante Temperatur von 105° erzielt werden kann, sowie bei dem in Fig. 27 abgebildeten Trockenkasten (Vertrieb durch G. ALTMANN in Berlin) hat der Vf. die bisher übliche Verschlufsthür durch einen Klappdeckel ersetzt und die ältere Vorrichtung zum Unterbringen der Trichter, wie aus Fig. 28 ersichtlich, abgeändert. Die Trichter werden

Fig. 27.

nicht mehr in eine durchlochte, herausziehbare Platte locker eingehängt, sondern mit Hilfe ihrer Ansatzrohre in vier Hülsen durch Neusilberfedern festgehalten. Den Zwischenraum füllt eine Asbestschale aus, die zum Aufnehmen von Uhrgläsern und Schalen bestimmt ist. Das Ganze ist in dem Kasten eines Schlittens montiert, der

sich auf Schienen bewegt und auf die horizontal herumgelegte Verschlufsklappe herausgezogen werden kann. Das in der Mitte der Kastendecke in einem seitlich durchbohrten Konus befestigte Thermometer kann so tief eingeführt werden, dafs es, ohne beim Herausziehen des Schlittens von den Trichtern berührt zu werden, sich in gleicher Höhe mit dem Filterinhalt befindet. — Der Trockenkasten ist aus Aluminium gefertigt und zum Stellen auf den Tisch wie zum Anhängen geeignet gemacht, ohne dafs in letzterem Fall ein Berühren der heifsen Metallfläche mit den Wänden eintritt. — Mit Hilfe eines Mikrobrenners, der gegen eine auswechselbare Eisenplatte schlägt, kann die Innentemperatur des Kastens schnell auf 100—130° gebracht u. auch gut reguliert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4254—55. 28/12. [25/11.*] 1901. Pharm.-chem. Lab. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

Fig. 28.

G. Guglielmo, *Beschreibung eines Signalapparates für Grubengas, Leuchtgas oder entzündliche Dämpfe in der Luft.* Der beschriebene App. hat den für diesen Zweck bisher benutzten gegenüber den Vorteil gröfserer Empfindlichkeit. Der App. ist ein Baroskop, dessen Bethätigung auf der Störung des Gleichgewichts einer Wage (bei geeigneten Vorrichtungen) durch Veränderung der D. der umgebenden Luft beruht. Der verschiedene Auftrieb wird dadurch zur Geltung gebracht, dafs das eine der beiden gleichen Gewichte die Gestalt einer hohlen und geschlossenen Kugel bekommt. Die dabei auch wirksamen Einflüsse der Temperatur und der Änderung des Luftdruckes können dadurch ausgeschaltet werden, dafs die hohle Kugel mit einer Kapillare von entsprechender Länge und Weite versehen wird. Die Diffusion des fremden Gases in die Kugel erfolgt nur ziemlich langsam, wie Verss. ergeben haben. Über andere vom Vf. vorgeschlagene Mittel zur Vermeidung des Eindringens des fraglichen Gases, sowie zur Vergröfserung der Empfindlichkeit des App., der beispielsweise 1% (dem Volum nach) Methan anzeigen soll, mufs das Original nachgesehen werden. Der Vf. hält den App. auch zur Demonstration des Diffusionsgesetzes geeignet. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **6**. 555—62. [1/9. 1901.] Cagliari.)

BÖTTGER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Landolt, W. Ostwald u. K. Seubert, *Dritter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte.* In dem vorliegenden Bericht werden die Antworten veröffentlicht, welche der Kommission auf ihre frühere Rundfrage (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1847; C. **1900**. II. 305) zugegangen sind, sowie auch die Meinungsäufserungen zu dem den gleichen Gegenstand behandelnden Aufruf des Vereins deutscher Chemiker (Z. f. angew. Ch. **1900**. 748) bekannt gegeben. Unter ausführlicherer Begründung ihrer Ansicht stimmten 106 Personen und 1 Verein für H = 1, dagegen 78 Personen und 4 Vereine für O = 16. Hieraus schliefst die Kommission; dafs das numerische Übergewicht entschieden auf Seiten der Sauerstoffbasis liegt. Für Deutschland ist dies jedoch wohl noch nicht ganz sicher; denn von den befragten hervorragenden deutschen Chemikern und analytischen Praktikern stimmten 92 (darunter sämtliche Dozenten der Chemie an der Münchener Universität und technischen Hochschule) für H = 1, u. nur 38 nebst 2 Vereinen (Elektrochemische

Gesellschaft u. Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche) für O = 16. — Von den Herren H. ERDMANN u. K. v. BUCHKA ist der vermittelnde Vorschlag gemacht worden, zur formellen Wahrung der Wasserstoffeinheit an Stelle der runden Zahl 16 den Wert O = 15,88 als internationale Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte festzusetzen — ein Gedanke, der übrigens schon 1897 (Z. anorg. Ch. **13**. 230) von SEUBERT ausgesprochen worden ist. — Bezüglich der Frage der Kommission, welche Zahl von Dezimalen in den Atomgewichtswerten angegeben werden soll, ist eine Entscheidung noch nicht getroffen worden. — Die gleichfalls angeregte Einsetzung einer engeren Kommission zur fortlaufenden Bearbeitung der Atomgewichtstabelle hat allseitig Anklang gefunden. Die Zahl der Mitglieder dieser internationalen Kommission dürfte etwa 5 betragen; vielfach ist gewünscht worden, daſs neue Tabellen nicht jedes Jahr, sondern nur etwa alle 5 Jahre publiziert werden, falls nicht besonders wichtige Änderungen vorzunehmen sind. — In Zukunft wird die bisherige Kommission nur die auf O = 16 bezogene „internationale" Tabelle veröffentlichen; in der für 1902 bestimmten Tabelle sind abgeändert: *Eisen* von 56 in 55,9, *Calcium* von 40 in 40,1 und *Tellur* von 127 in 127,6. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4353—84. 28/12. [4/12.] 1901.) STELZNER.

W. Hittorf, *Bemerkungen über die Bestimmung der Überführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen; das Verhalten der Diaphragmen bei derselben.* Der Abhandlung liegt die Absicht zu Grunde, die Gründe für die Unterschiede in einigen Bestimmungen des Vf.'s und anderer Forscher aufzusuchen. Die Vermutung, daſs die verwendeten tierischen Membranen den Anlaſs gegeben haben, hat sich bestätigt. Dagegen zeigte sich, daſs bei Verwendung von feinstem Seidengewebe oder von dünnen Thonplatten die Durchmischung wirksam verhindert wird, ohne daſs dadurch neue Fehler eingeführt werden. Die Ergebnisse sind für 1 Mol. $BaCl_2$ in 0,8, resp. 11 Volumen für das Chlorion 0,646 und 0,575. Bei $CaCl_2$ sind die Zahlen 0,675 und 0,596 für 0,8 und 18 Volume, bei $MgCl_2$ 0,719, resp. 0,649 für 0,71 und 9,7 Volume. Durch geeignete Gestaltung des App. lassen sich allerdings die durch die Darmhaut bewirkten Störungen so weit einschränken, daſs auch für $CdCl_2$ richtige Werte erhalten werden können. Die als Folge der Konzentrationsänderung der Lsg. durch die Darmhaut auftretende B. von Schlieren läſst sich in bequemerer Weise nach der TÖPLER'schen Methode beobachten. So lieſs sich Schlierenbildung an der Darmhaut nicht beobachten beim LiCl, den Alkalijodiden, -nitraten und -acetaten. Dagegen ergaben Schlieren Thallo- und Silbernitrat, Salz- und Salpetersäure, ferner alle Salze mit zweiwertigen Kationen. Die speziell aus diesem Grunde für $CuSO_4$ unternommene Neubestimmung der Überführungszahl des Sulfations ergab statt 0,714 den gröſseren Wert 0,722. Bei Verwendung von Thonplatten nach LE BLANC (Z. f. Elektrochemie **7**. 653; C. **1901**. II. 91) tritt die Erscheinung der Schlierenbildung nicht auf. Der Vf. weist schlieſslich auf die Möglichkeit hin, durch die Unters. der Kataphorese der Salzlgg. Aufklärung über ihre Rolle in der Natur zu bekommen. — Von den oben erwähnten Bestimmungen sind noch die numerischen Ergebnisse der Unters. von $CdCl_2$ hinzuzufügen. Bei der Elektrolyse einer Lsg., die 1 Teil $CdCl_2$ in 54 Teilen W. enthielt, wurden ohne und mit Thondiaphragma die Überführungszahlen 0,565 für Cl u. 0,435 für Cd erhalten. (Archives néerland. sc. exact et nat. [2] **6**. 671—88. [September 1901.] Münster.) BÖTTGER.

Julius Walther, *Synthese von organischen Säuren, Kohlehydraten und eiweiſsartigen Stoffen.* Als vorläufige Mitteilung giebt Vf. kund, daſs es ihm gelungen ist, durch Elektrolyse von CO_2 in wss. Lsg. Oxalsäure, Citronensäure, Kohlehydrate, Weinsäure, bei Zuhilfenahme von NH_3 oder Ammonsalze auch eiweiſsartige Prodd. zu erhalten. (Chem.-Ztg. **25**. 1151. 21/12. 1901. Pt. Petersburg.) WOY.

G. Guglielmo, *Über einige neue Methoden der Bestimmung des Molekulargewichtes der in verdünnten Lösungen enthaltenen Körper.* Es können zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Dampfdruckerniedrigung die Methoden der Meteorologie zur Dampfdruckmessung der Luft benutzt werden. Sie haben den Vorzug der Einfachheit. Mit Hilfe des Psychrometers kann man den Dampfdruck einer Lsg. bestimmen, wenn man in ein Gefäfs, an dessen Boden sich die zu untersuchende Lsg. befindet, zwei Thermometer bringt, deren eines mit Filtrierpapier umwickelt und mit dem reinen Lösungsmittel befeuchtet ist. Der Temperaturunterschied beider Thermometer ist proportional der Anzahl gelöster Moleküle in der untersuchten Lsg. Die Proportionalitätskonstante ist aber von der Temperatur abhängig und ändert sich auch, wenn in der Anordnung und den Dimensionen des App. etwas geändert wird. Man kann die Anwendung von Thermometern umgehen, indem man ein mit Filtrierpapier umwickeltes und mit dem Lösungsmittel befeuchtetes Rohr in den Raum bringt, der für den Dampf der Lsg. gesättigt ist. Die Geschwindigkeit der Verdampfung des Lösungsmittels kann statt indirekt aus der Abkühlung auch direkt aus dem Gewichtsverlust des befeuchteten Rohres während eines Aufenthaltes von bestimmter Dauer in dem Raum ermittelt werden. Auch mit Hilfe eines Hygrometers nach REGNAULT läfst sich die Dampfspannung einer Lsg. und somit die Dampfspannungserniedrigung bestimmen. — Die Arbeit enthält viele Einzelheiten über die Ausführung der Methoden, aber keine experimentellen Zahlen, aus denen deren Genauigkeit zu erkennen wäre. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 232—39. [17/11.* 1901.].)

BODLÄNDER.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Über eine neue Methode zur Darstellung von Lösungswärmen.* Die Änderungen in der Darst., wodurch die Verhältnisse wesentlich übersichtlicher werden, bestehen darin, dafs die Anzahl der Moleküle Salz + W. gleich eins gesetzt wird, und dafs als Ausgangspunkt für die Darst. der Lösungswärmen die Mischungswärmen der beiden Komponenten im flüssigen Zustande gewählt werden. Durch Hinzufügen der Schmelzwärmen zu den entsprechenden Mischungswärmen lassen sich die Lösungswärmen sowohl für anhydrische wie für hydratische Salze ableiten. Dies ist nicht auf wss. Lsg. und Elektrolyte beschränkt, sondern gilt für alle binären Systeme. — Für die Kurven der Mischungswärmen binärer Systeme ergeben sich nach den bekannten Thatsachen drei Typen: Kurven mit nur positiven Mischungswärmen (W. + Methylalkohol, W. + A., Ä. + Chlf., Ä. + Bzl.), solche mit nur negativen (CS_2 + A., CS_2 + Chlf., CS_2 + Ä., A. + Ä.), schliefslich solche mit teilweise negativen, teilweise positiven Mischungswärmen (Chlf. + A.). Die Beziehung zwischen der gleichzeitig damit eintretenden Volumänderung wird durch Änderung des Associationszustandes kompliziert. Bei den Mischungen normaler Fll. scheint das Wärmezeichen stets dem der Volumänderung entgegengesetzt zu sein. Über die Existenz auch anderer Typen [ein Maximum und zwei Minima (4), resp. umgekehrt (5)] müssen weitere Unterss. entscheiden. Für die Mischungswärme von Elektrolyten mit W. ergiebt sich, nach THOMSEN's Messungen, dafs HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 u. HCO_2H Kurven des ersten Typus geben; Essigsäure und HCN geben vermutlich solche des dritten Typus. Über den Verlauf der Mischungswärmekurve liegen Anzeichen dafür vor, dafs aufser für den Typus 1 auch Beispiele für den dritten und vierten existieren. — Im weiteren Teil behandelt der Vf. die Ableitung anderer Wärmewerte aus der Kurve u. für eine Kurve des ersten Typus die Ableitung der Lösungswärme einer Komponente, die Lösungswärme einer Verb. (beispielsweise eines Hydrats) und der theoretischen Lösungswärme aus der Mischungswärme mit W. und der Schmelzwärme (des Anhydrids, resp. Hydrats). Eine auszugsweise Wiedergabe der Verhältnisse entzieht sich der Berichterstattung. Einer unmittelbaren umfangreicheren Anwendung steht die unvollständige Kenntnis

der Kurve der Mischungswärme binärer Systeme hindernd im Wege. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **6**. 430—41.) BÖTTGER.

G. J. W. Bremer, *Die Dichte und die Wärmeausdehnung von Lösungen von Magnesiumchlorid.* Diese Arbeit bildet eine Fortsetzung der früheren (Rec. trav. chim. Pays-Bas **7**. 268), welche die Ermittelung derselben Eigenschaften an Lgg. von $CaCl_2$ und Na_2CO_3 betraf. Die benutzten Hilfsmittel waren im wesentlichen dieselben. Die schwächeren Lgg. wurden durch Verd. einer konz. Lg., deren Gehalt genau bestimmt wurde, hergestellt. Für die Lgg. mit 6,7158, 9,9506, 13,8111 und 20,0004 g $MgCl_2$ in 100 ccm Lg. wurden bei 0° die DD. 1,0591, 1,0845, 1,1106 und 1,1605 gefunden und zwischen dem Gehalt p und der D. (d) die Beziehung: $d_0 = 1 + \alpha p + \beta p^2$, $\alpha = 9{,}1729{,}10^{-3}$, $\beta = 5{,}507{,}10^{-5}$. Zwischen der Dichte d bei $t°$ und d_0 bei 0° besteht die Beziehung: $d = d_0(1 - at - bt^2)$. a und b sind mit der Konzentration veränderlich, a nimmt zu, b ab mit steigender Konzentration. Die Ausdehnungskurven der verschiedenen Lgg. schneiden sich ungefähr in einem Punkt (60°); unterhalb desselben dehnen sich die konzentrierteren, oberhalb die verdünnteren stärker aus. Diese und die früheren Beobachtungen bilden eine Bestätigung des Befundes von TAMMANN (Z. physik. Ch. **10**. 174), daſs die Auflösung einer Substanz in W. den gleichen Erfolg wie die Ausübung eines äuſseren Druckes hat, insofern die Lage der Isobaren für verschiedene Konzentrationen der Lage von denen des W. für verschiedene Drucke entspricht. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **6**. 455 bis 470. [Sept. 1901.] Rotterdam.) BÖTTGER.

J. H. van't Hoff, *Die Bildung des natürlichen Anhydrits und der Einfluſs der Zeit bei chemischen Umsetzungen.* Bei der Unters. der Umwandlungsbedingungen des Anhydrits und seiner Hydrate hat sich besonders auffällig herausgestellt, daſs die Einstellung des Gleichgewichts mit groſser Langsamkeit erfolgt, so daſs die auch aus mehrjährigen Beobachtungen gezogenen Schlüsse über die Beständigkeit des einen oder des anderen Gebildes unsicher sind. Aus diesem Grunde sind die geologischen Befunde vom chemischen Standpunkte von Interesse. Durch besondere Mittel ist es gelungen, die hinsichtlich des Einflusses von Druck und Temperatur auf die B. des Anhydrits bestehenden widersprechenden Angaben richtig zu stellen.

I. B. des Halbhydrats $(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$. Der Einfluſs der Temperatur auf die Entwässerung des Gipses zu Halbhydrat konnte durch die üblichen Methoden (tensimetrisch und Beobachten der Veränderung durch H_2SO_4 verschiedener Konz.) nicht ermittelt werden, dagegen bei Anwendung von gefälltem Gips und von Lgg. von Salzen, die kein gemeinsames Ion mit Gips haben, als Lösungsmittel. Auf diese Weise wurde festgestellt, daſs der Kp. eines Gemisches von Gips und W. bei Zusatz von NaCl steigt und bei 101,45 (u. 758,8 mm) bei weiterem Salzzusatz konstant bleibt, infolge des Übergangs von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in $(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$. Bei Temperaturen 82,75 resp. 77,1° entsprechen die Drucke des vom Gips abgegebenen Wasserdampfes von 319,8 und 238,4 mm. Bei Anwendung von $MgCl_2$-Lgg. geeigneter Konzentration lieſs sich der Druck des Systems: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — $(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$ nach BREMER-FROWEIN bei 50°, 25° und 17° bestimmen. Der Vergleich der beobachteten Dampfdrucke mit den nach der bekannten Beziehung zwischen Druck und Temperatur berechneten ergiebt gute Übereinstimmung. Ferner ergiebt sich aus der Formel die Umwandlungstemperatur für das System: $2CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftarrows (CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3H_2O$ bei 107,2°. Dilatometrisch lieſs sich dieser Wert am gebrannten Gips verwirklichen. Der von LE CHATELIER bei 128° gefundene Umwandlungspunkt entspricht einer Verzögerung der Umwandlung. Bei Verwendung von Salzlgg. an Stelle des W. wird die Umwandlungstemperatur erniedrigt.

II. B. des l. Anhydrits ($CaSO_4$). Der natürliche und gefällte Gips lieſsen

bei der dilatometrischen Unters. keine Umwandlung erkennen, dagegen eine sehr feine Nadeln bildende Probe, die erhalten wird, wenn gebrannter Gips mit einem grofsen Überschufs W. gekocht, abfiltriert und getrocknet wird. Die Umwandlung erfolgt bei tieferer Temperatur als die in das Halbhydrat. Durch tensimetrische Verss. ergab sich entsprechend, dafs das System Gips-Anhydrit einen höheren Dampfdruck hat als Gips-Halbhydrat. Aus den beobachteten Drucken berechnet sich die Umwandlungstemperatur zu 95°. Bei der dilatometrischen Prüfung ergab sich, dafs die Umwandlung nicht umkehrbar ist, was mit der B. von unlöslichem Anhydrit zusammenhängt. Die rückgängige Umwandlung verlief unterhalb der berechneten Temperatur, die vollständige Entwässerung des Gipses aber auch unterhalb 100°. Die daraus abgeleitete Folgerung, dafs Halbhydrat freiwillig in Gips und Anhydrit zerfällt, wird durch das Verhalten beim Erhitzen im Dilatometer auf 90° bestätigt. Auf die dabei beobachtete Kontraktion, welche jener Umwandlung entspricht, folgt eine mit der Anhydritbildung aus Gips verknüpfte Volumvergrößerung. Mit Hilfe der Ostwald'schen Beziehung zwischen den Drucken der verschiedenen Systeme: Gips, Halbhydrat, W.; Gips, Anhydrit und W.; resp. Halbhydrat, Anhydrit und W. berechnet sich die Umwandlungstemperatur des Systems: $(CaSO_4)_2 \cdot H_2O \rightleftarrows 2CaSO_4 + H_2O$ zu 47°. Die B. des natürlichen Anhydrits, der ein stabiles Gebilde gegenüber dem l. ist, erfolgt nach den obigen Ergebnissen unterhalb 100°. Bei Anwendung von NaCl-Lsg. an Stelle des W. ergab sich die Umwandlungstemperatur bei ca. 30°, etwa 46° unterhalb der der B. des Halbhydrats.

In einem Anhang macht der Verfasser auf eine wichtige Beziehung aufmerksam, die zwischen dem Auftreten von Verzögerungserscheinungen bei Umwandlungen zwischen festen und flüssigen Phasen der Natur des Salzes bestehen. Am wenigsten häufig sind entsprechende Erscheinungen bei Salzen aus einbasischen SS. und einwertigen Metallen, häufiger treten sie auf, wenn der eine Bestandteil zweiwertig ist, regelmäfsig und hartnäckig, wenn beide Bestandteile zweiwertig oder der eine ein-, und der andere dreiwertig ist. Dies wird an den bekannten Erscheinungen erläutert; die Beachtung dieser Verhältnisse bietet den Vorteil, dafs gewisse Erscheinungen nicht übersehen werden. Bei verschiedenen Hydraten eines Salzes verschwindet die Verzögerung nach Mafsgabe der weiteren Hydratisierung. Diese Betrachtungen betreffen auch die Beständigkeitsverhältnisse der instabilen Modifikationen gewisser Metalloide. Ein Ausdruck dieser Gesetzmäfsigkeit scheint ferner die langsame Umsetzung der Verbb. des Kohlenstoffs zu sein. Ferner tritt sie bei der B. des Selenwasserstoffs hervor. — Zur experimentellen Bearbeitung haben die Herren Donnan, Armstrong, Hinrichsen und Weigert beigetragen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 6. 471—89) Böttger.

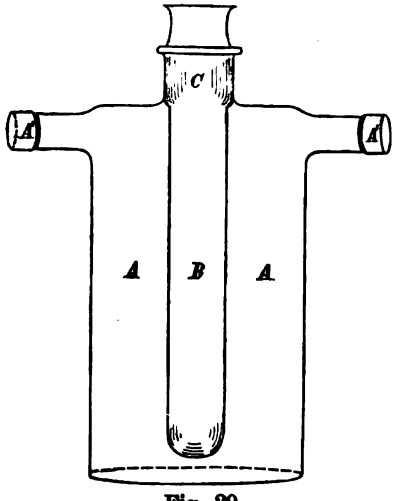


Fig. 29.

H. Wichelhaus, *Apparat zu Versuchen mit Schwefeltrioxyd.* Zur Demonstration der Eigenschaften des SO_3 bedient man sich mit Vorteil des in Figur 29 abgebildeten Apparats. Das zuvor über erhitzten Platinasbest geleitete Gemisch von $SO_2 + O$ tritt in *A* ein; das Trioxyd setzt sich dann an den kalten Aufsenwänden des von

innen stark gekühlten, leicht herausziehbaren Gefäßes *B* ab, von welchem es in beliebiger Menge mit Hilfe eines Platinspatels leicht abgekratzt werden kann. — Der App. ist von H. Korb, Berlin, Hannoversche Str. 14, zu beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4135. 28/12. [2/12.] 1901. Berlin.) Stelzner.

Anorganische Chemie.

Anson G. Betts, *Über eine Methode zur Extraktion des Broms.* Verhältnismäßig große Mengen von Brom sind in den natürlichen Salzwässern enthalten; Vf. schlägt vor, das Brom aus diesen unerschöpflichen Quellen mit Chlorwasser und Phenol als Tribromphenol abzuscheiden. (Mon. scient. [4] **16**. I. 25—26. Januar.) Henle.

J. M. van Bemmelen, *Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure.* Ein erhitzter und entwässerter Gel zeigt die Eigentümlichkeit, beim Eintauchen in W. Luftblasen zu entwickeln, umso schwächer, je länger die Dauer, und je höher die Temperatur der Erhitzung gewesen ist. Durch diese Unters. beabsichtigte Vf. zu entscheiden, ob das damit zusammenhängt, daß die Hohlräume verschwinden, und das Gewebe kein W. absorbiert, oder damit, daß die Hohlräume bestehen bleiben, das Gewebe aber nicht nur kein W. absorbiert, sondern auch für Flüssigkeiten undurchdringlich geworden ist. Die Verss. haben ergeben, daß durch das Glühen das Absorptionsvermögen der Gewebesubstanz, wodurch es mit W. eine feste Lsg. bildet, allmählich aufgehoben wird. Außerdem zieht sich das ganze Gewebe derart zusammen, daß die Hohlräume allmählich verschwinden; dabei wird dasjenige Absorptionsvermögen, wodurch diese Höhlen Wasserdampf anziehen, zu gleicher Zeit allmählich aufgehoben. In gewissen Fällen können wahrscheinlich Hohlräume in geringer Menge zeitlich bestehen bleiben und durch die undurchdringlich gewordenen Wände des Gewebes vom Zutritt des W. abgeschlossen werden. Die von Bütschli angestellten Beobachtungen über die Struktur haben ergeben, daß die Mikrostruktur durch Glühen grober und deutlicher wird; es entwickeln sich sphärolithische Gebilde und Strukturen, die mit den in den Opalen beobachteten übereinstimmen. — Die zu diesem Zwecke angestellten Beobachtungen über die Änderung der D. haben ergeben, daß die D. der die Wände des Gewebes bildenden Substanz, nachdem der Umschlag im Punkte 0 der Entwässerungskurve (vgl. Z. anorg. Ch. **13**. 233) stattgefunden hat, die Zahl 2,2 (die nach längerem und stärkerem Glühen beobachtete D.) übersteigt und ungefähr 2,5—3,0 beträgt. Dies entspricht wahrscheinlich einer Zusammenziehung der Substanz, wenn sie mit W. gesättigt wird. — Nach dem Glühen zieht sich die Substanz nicht mehr zusammen, wenn sie mit W. gesättigt wird; nur die Hohlräume füllen sich. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **6**. 607—24.) Böttger.

R. F. D'Arcy, *Die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Licht und die entladende Wirkung dieser Zersetzung.* Der Vf. glaubt, daß die in der Luft enthaltenen Ionen, welche die Entladung negativ geladener Körper bewirken, herrühren von der Zers. des elektrisch neutralen Wasserstoffsuperoxyds in positiv geladenes Wasser und negativ geladenen Sauerstoff. Wasserstoffsuperoxyd bildet sich in Form ungeladener Tröpfchen nach Wilson durch die Einw. von ultraviolettem Licht auf feuchten Sauerstoff. Der Vf. zeigt, daß die Zers. von Lagg. von Wasserstoffsuperoxyd im Lichte deutlich stärker ist als unter sonst gleichen Bedingungen im Dunkeln. Während der Zersetzung vermag eine Oberfläche von Wasserstoffsuperoxyd negative Ladungen stärker zu zerstreuen als eine Wasseroberfläche. Ein Einfluß auf die Zerstreuung positiver Ladungen tritt nicht hervor. (Philos. Mag. [6] **3**. 42—52. Januar. Cambridge. Cajus College.) Bodländer.

Henri Moissan, *Über das Ammonium.* Nach einer Besprechung der verschiedenen Verss. zum Nachweise der Existenz des Ammoniums, die Vf. bisher noch nicht erbracht sieht, teilt Vf. die Ergebnisse seiner Verss. über die Wechselwirkung von Lithiumammonium, resp. Calciumammonium (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 685; C. **98**. II. 1241) und Schwefelwasserstoff unter sorgfältigstem Ausschluſs von Feuchtigkeit bei —75 bis —70° mit. H_2S reagiert mit $(NH_3Li)_2$, resp. $(NH_3)_4Ca$ nach den Formeln:

$$(NH_3Li)_2 + H_2S = Li_2S + 2NH_3 + H_2; \text{ resp.}$$
$$(NH_3)_4Ca \cdot 2NH_3 + H_2S = CaS + 6NH_3 + H_2.$$

Bei tieferen Temperaturen als —75° kann die Rk. nicht unters. werden, da dann NH_3 fest ist. Das Resultat der Verss. ist, daſs freies Ammonium bei Temperaturen bis —73° in Ggw. von fl. H_2S nicht bestehen kann. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **6**. 490—96.) BÖTTGER.

H. Behrens, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Metalle der Ceriumgruppe.* Die Ceritmetalle, unter denen Cerium, Lanthan, Didym, Samarium, Decipium, Praseodym und Neodym verstanden werden, sind durch die Übereinstimmung in Bezug auf folgende Eigenschaften charakterisiert: Die Löslichkeit der Sulfate nimmt mit steigender Temperatur ab; die Sulfate bilden mit K- u. Na-Sulfat gut definierte Doppelsalze, und die Formiate bilden schwer l. und leicht krystallisierende Krystalle, deren Form das Pentagondodekaeder ist. Letztere sind durch abnormale Doppelbrechung ausgezeichnet. — Die ebenfalls schwer l. Oxalate und Succinate kommen für die Abgrenzung der Ceriumgruppe nicht in Betracht. — Mit der Übereinstimmung der chemischen Eigenschaften der Elemente der Ceriumgruppe steht die eigentümlich zerstreute Verteilung der Elemente im periodischen System in einem deutlichen Widerspruch. Der Vf. hält daher die erneute Unters. möglichst aller krystallisierenden Verbb. der einzelnen Elemente auf ihre Einheitlichkeit unter Benutzung der Hilfsmittel der mikrochemischen Analyse u. der mkr. Mineralunters. für eine notwendige Vorbedingung für die Neubestimmung der Atomgewichte. — 2. Bei der Verarbeitung der Mineralien bietet nach Zers. mit h. H_2SO_4 und Ausfällung der Schwermetalle mit H_2S die Ausscheidung nach MARX als Sulfate nur Vorteil, wenn auf den gel. bleibenden Teil verzichtet wird. Die Fällung mit Oxalsäure ist vorzuziehen. Bei Verarbeitung unreiner Ceriumpräparate wird von der Trennung von Ca u. Mn (Th, Zr u. die Metalle der Yttriumgruppe) als Formiat Gebrauch gemacht. Die Formiate werden mit verd. Essigsäure krystallisiert. — 3. Für den Fall der Ermittelung kleiner Mengen der Cermetalle sind die begleitenden Metalle zu entfernen. Thorium als Oxalat nach MEYER u. MARCKWALD, Zr durch Fällen mit Oxalsäure oder mit HCl. Gadolinitmetalle u. Zirkonium können mittels Ammoniumlaktat u. Milchsäure gefällt werden. Letztere von denen der Yttriumgruppe mit Ammoniumsalicylat oder Ammoniumformiat. — 4. Formiate. Auſser den oben beschriebenen Krystallen bilden die Formiate bisweilen kleine Stäbchen. Bei Ggw. starker SS. wird mit Na- oder NH_4-Formiat gefällt, aus Acetatlsgg. mit Ameisensäure. — Bei wiederholtem Erwärmen einer Lsg. von Ceritoxyden in Essigsäure mit unzureichenden Mengen Ameisensäure fallen nacheinander Lanthan, Praseodym, Cerium, Neodym, Samarium. Acetate: Leicht l., kryst. nicht leicht. Lanthanacetat kryst. in dünnen Prismen, die mit Praseodymacetat, das mit ersterem Mischkrystalle bildet, verunreinigt sind. Aus verd. Lsgg. fallen bei Mangel an S. basische Acetate aus. Das basische Lanthanacetat ist deshalb von Bedeutung, weil es die bekannte Rk. mit Jod giebt. Praseodym stört die Rk. nicht, dagegen Cerium ziemlich stark, indem die Färbung in gelb umschlägt unter B. von Ceriumdioxyd. Die Rk. mit Jod bleibt mit anderen basischen Salzen des La aus; sie ist auch für das Acetat nicht besonders charakteristisch und

empfindlich. — Die charakteristische Färbung der Acetatlsg. mit Wasserstoffperoxyd erfolgt nur bei Anwesenheit von Cerium. Die Eigenschaften sind von grofsem Wert für die Abscheidung u. Reinigung, aber ohne Bedeutung für die Unterscheidung der einzelnen Metalle der Gruppe. Succinate werden gefällt, wenn eine starke Säure abwesend ist. Die Ndd. bilden sphäroidische Aggregate und prismatische Krystalle. Die Succinate von Lanthan u. Praseodym, ferner von Cerium u. Praseodym bilden Mischkrystalle. Für Lanthan- u. Neodymsuccinat einer- u. Neodym- u. Samariumsuccinat andererseits trifft diese Erscheinung nicht zu. Salicylate können ebenfalls als Fällungsmittel für die Ceritmetalle dienen; die Rk. gestattet aber kaum eine Unterscheidung. Ammoniumbenzoat giebt mit Ceriumlagg. faserige Klumpen, mit Lanthanlagg. durchsichtige Spiefse, mit Neodymlagg. weifse Körner. — 5. Dieser Abschnitt betrifft Mitteilungen über den Erfolg der verschiedenen Mittel zur Trennung des Krystallisations-, des Lösungs- u. des Fällungsverfahrens. Das Verf. von Auer v. Welsbach zur Darst. von Ceriammoniumnitrat gab mit Bezug auf die Entfernung des Neodyms nach dreimaliger Krystallisation befriedigende Resultate, nicht so für das Lanthan, das vermutlich nur schwer zu beseitigen ist. Die Reindarst. des Neodyms ist nach demselben Prinzip mit Herbeiziehung eines Fällungsmittels thunlich, dagegen die Reindarst. des Praseodyms ziemlich aussichtslos. — Die Acetate sind zur Trennung nicht geeignet. Das Lösungsverf. nach Mosander gestattet die Gewinnung einer an La reinen Lsg., allerdings mit Aufopferung des gröfsten Teils, der im Rückstande bleibt. Schwefelsäure zeigte sich ebenfalls nicht wirksam. — Das Verf. von Holzmann (Z. f. Chem. u. Pharm. 1862. 668) ist für die Reindarst. des La mühsam u. zeitraubend, Anhäufung ist dagegen leicht zu erreichen. Das Verf. von Hermann (J. pr. Chem. 82. 385) ist für Anreicherung bequem und fördernd, dagegen nicht für Reindarst. geeignet. Die Mitteilungen über das Fällungsverf. beziehen sich auf die Fällung unter Zuhilfenahme oxydierender Mittel; Fällung durch Ammoniak und durch in W. unl. Oxyde; Fällung basischer Nitrate; Fällung basischer Sulfate; Fällung normaler Sulfate durch Erwärmen u. Zufügen von A. — 6. Für die Reindarst. der Verbb. der Ceritmetalle sind folgende Erfahrungen von Interesse: Die Oxyde werden in h. H_2SO_4 gel., ein Teil des Ce durch Erwärmen mit W. als basisches Sulfat abgeschieden, der Rest mit La und einem Teil der Didymkomponenten durch wiederholten Zusatz von NH_3 und H_2O_2. Ce kann auch mit einem Teil von La mit Hypochlorit und Acetat gefällt werden, aus dem Filtrate die Formiate, die wieder gelöst werden. Das Ce-freie Filtrat wird abgedampft, die Ammonsalze weggeglüht, mit möglichst wenig k. W. behandelt, vom bläulichen Krystallpulver, das zurückbleibt, getrennt und letzteres durch Erwärmen und Zusatz von A. abgeschieden. Die alkoholhaltige Lsg. giebt beim Abdampfen Krusten, die reich an La sind. Die lanthanreichen Lsgg. werden mit Oxalsäure gefällt, die Oxalate in HCl gel. und die Lsg. bis zum Erscheinen der Krystallbildung mit W. verd. Die einzelnen Abscheidungen werden nach der Succinatprobe untersucht. So wird eine lanthanreiche Lsg. erhalten. Die kryst. Abscheidungen werden geglüht u. dann mit W. ausgekocht. — Samarium kann vom Praseodym durch Fraktionieren mit NH_3 getrennt werden. Neodym wird mit Ammoniumsuccinat gefällt; das Samariumsuccinat fällt später aus. Der Abhandlung sind vergröfserte Abbildungen von Abscheidungen beigelegt, die den Erfolg der fraktionierten Fällung einer Lsg. deutlich erkennen lassen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 6. 67—93.)

Böttger.

H. Warth, *Über die Wechselwirkung zwischen Thonerde und Eisenoxyd bei beginnender Weifsglut.* Das Mineral Gibbsit, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, welches eine durch die Ggw. von Fe_2O_3 bedingte, schwach rötliche Farbe besitzt, wird durch Glühen entfärbt; Vf. hat diese Erscheinung weiter verfolgt und gefunden, dafs Gemische von Al_2O_3 und Fe_2O_3 nach dem Erhitzen vor dem Gebläse stets erheblich heller gefärbt

sind als zuvor. — Das Bestreben von Fe_2O_3, bei Weifsglühhitze in Fe_3O_4 überzugehen, wird durch die Ggw. von Al_2O_3 aufgehoben, im Gegenteil wird Fe_3O_4 durch Glühen mit Al_2O_3 in Fe_2O_3 übergeführt. (Chem. News **84**. 305—6. 27/12. 1901.) HENLE.

Organische Chemie.

Richard Meyer, *Probleme der organischen Chemie.* In diesem bei der Preisverteilung der Techn. Hochschule gehaltenen Vortrag schildert Vf. zuerst die Entw. der Begriffe Atom und Molekül und der Valenstheorie; daran anschliefsend geht er auf die Isomerie und ihre verschiedenen Formen über. Die Strukturtheorie leitet über zur Stereochemie, deren Ausbildung Vf. an den Beispielen der Weinsäure, der Maleïn- und Fumarsäure und der Zuckerarten darlegt. Besonders hervorgehoben wird die Rolle, welche die optisch aktiven Substanzen in der physiologischen Chemie spielen. Weiterhin bespricht Vf. die v. BAEYER'sche Spannungstheorie und die aus ihr hervorgehenden Folgerungen für die Beständigkeit von penta- und hexacarbonidischen, cyklischen Verbb. Kurz erwähnt werden die bei der B. gewisser Kohlenstoffverbb. zu Tage tretenden, sterischen Hinderungen; ausführlicher behandelt wird die Tautomeriefrage und die Frage nach der Konstanz der Wertigkeit des Kohlenstoffs und Sauerstoffs. (Schluſs folgt.) (Naturw. Rundsch. **17**. 1—4 u. 17—19. 2/1. und 9/1. Braunschweig.) RASSOW.

Marcel Guerbet, *Einwirkung des normalen Propyl- und Butylalkohols auf ihre Natriumderivate. Synthese des Dipropyl- und Dibutylalkohols.* In analoger Weise wie früher (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 300; C. **1901**. II. 621) hat Vf. durch Erhitzen von Propylalkohol und Natriumpropylat auf 220—230° (Rohr) den *Dipropylalkohol*, $C_6H_{14}O$, Fl., Kp_{760}. 148°, und aus Butylalkohol und Natriumbutylat den *Dibutylalkohol*, $C_8H_{18}O$, farblose Fl., Kp_{760}. 181°, D^0. 0,8483, dargestellt. Da der Dipropylalkohol bei der Oxydation *Methylpropylessigsäure*, Kp_{760}. 193,5° giebt, so ist er nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>\!CH_2 + OHCH_2\cdot C_2H_5 = \begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C_2H_5 + H_2O$$

entstanden, u. ist er daher mit dem Methylpropyläthylalkohol von LIEBEN u. ZEISEL (Monatshefte f. Chemie **4**. 31) identisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1220—22. [23/12.* 1901.].) HESSE.

G. Bemont, *Untersuchung des Gärungsamylalkohols.* Aus seinen Unterss. folgert der Vf., daſs der Gärungsamylalkohol Kp. 131° hat. Da derselbe bei der Oxydation eine aktive Valeriansäure giebt, welche Kp_{760}. 175° hat, und daher als *Methyläthylessigsäure* zu betrachten ist, so ergiebt sich, daſs der Gärungsamylalkohol *Methyläthyläthylalkohol* ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1222—24. [23/12.* 1901.].) HESSE.

J. Klimont, *Über die Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf Fettsäureglyceride.* Vf. prüfte Anfangstemperatur und Minimaldruck, bei welchen überhitzter Wasserdampf die Fettsäureglyceride spaltet. In Autoklaven zeigten bei 7 Atm. Druck Kokosfett und Japanwachs eine viel geringere Zersetzungsfähigkeit als andere Fette und Öle, bei 15 Atm. Druck verschwand dieser Unterschied schon vollständig. Die Zersetzlichkeit nimmt der Zeitdauer nahezu proportional zu und wächst sehr rasch mit Erhöhung des Druckes in den Autoklaven. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1269—70. 17/12. 1901.) WOY.

Ernst Edw. Sundwik, *Notiz, betreffend die Birotation des Chitosamins (Glucos-*

amine). Das salzsaure Chitosamin zeigt Birotation. Eine Lsg. desselben, die, frisch bereitet, eine Drehung von 24,5° gab, wies nach einstündigem Erhitzen im geschlossenen Gefäße (im Wasserbade) eine Drehung von nur 18,0° auf. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 157. 23/12. [19/11.] 1901. Helsingfors. Physiol.-chem. Inst.) BURIAN.

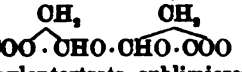
E. E. Blaise, *Neue Reaktionen der Organometallderivate. Synthese von Ketonen.* Die Ätherorganomagnesiumverbb. geben mit Nitrilen kryst. Verbb., welche beim Zersetzen mit W. *Ketone* bilden:

$$2\left[\frac{R}{R'}>C:N\cdot Mg\cdot J(C_2H_5)_2O\right] + 4H_2O = \frac{R}{R'}>CO + Mg(OH)_2 + MgJ_2 + 2(C_2H_5)_2O.$$

Diese Rk. findet in der aromatischen Reihe und in der Fettreihe statt. Die besten Ausbeuten werden mit Alkyljodiden und cyklischen Nitrilen erhalten, deren Nitrilgruppe im Kern gebunden ist. Die substituierenden Gruppen haben einen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Rk.: Mit Magnesiumjodäthyl u. Benzonitril wird Propionylbzl. mit einer Ausbeute von 80% erhalten. Mit o-Toluylsäurenitril entstehen nur 17% o-Propionyltoluol, bei p-Toluylsäurenitril ist die Ausbeute 46%. Die Nitrile vom Typus des Benzylcyanids geben schlechte Resultate. Die entsprechenden Ketone können durch Kondensation eines nichtcyklischen Nitrils mit einem Halogenarryl erhalten werden.

Vf. stellte mittels dieser Methode die folgenden Ketone dar: *Äthyl-o-tolylketon*, Kp. 219—221°. Semicarbazon, F. 173°. — *Benzyl-n-propylketon*, aus Butyronitril und Benzylchlorid (Ausbeute 50%), anisartig riechende Fl., Kp. 238—241°. Semicarbazon, F. 84°. — *Benzylisoamylketon* (aus Isocapronsäurenitril), Kp. 267°. Semicarbazon, F. 133°. — *n-Butyl-p-tolylketon*, F. 22°, Kp. 266—267°. Semicarbazon, F. 212°. — *n-Propyl-p-tolylketon*, Kp. 248—250°. Semicarbazon, F. 232°. — *n-Propylisoamylketon*, Kp. 176—178°. Semicarbazon, F. 102°. — *Äthylpropylketonsemicarbazon*, F. 110°. — *Äthylphenylketonsemicarbazon*, F. 182°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1217—18. [23/12.* 1901.].) HESSE.

Wilhelm Sternberg, *Über eine Verbindung von Weinsäure mit Formaldehyd.* Bisher ist nur die Einw. des Formaldehyds auf Weinsäure von TOLLENS u. WEBER unters. worden. Vf. benutzte für seine Verss. das Trioxymethylen. Dasselbe l. sich in geschmolzener Weinsäure zu einem dicken, nicht krystallisierbaren Sirup auf, aus dem man nach Zusatz von H_2SO_4 einen in Nadeln krystallisierbaren Körper, F. 120°, isolieren kann. Diese Verb., von der Zus. $C_6H_8O_6$, nennt Vf. *Diformal-* oder *Dimethylentartrat.* Es handelt sich hierbei nicht um den Methylester der Methylenweinsäure, denn die Verb. wird schon durch wiederholtes Abdampfen seiner wss. Lsg. unter B. von Weinsäure gespalten. Der gleiche Schluß ergiebt sich aus dem Verhalten der Malon- und Bernsteinsäure zum Formaldehyd. Man muß daher die Verb. als einen Dimethylenester ansehen und kann für seine Konstitution die Formel



gelten lassen. — Die feinen farblosen Nadeln des Dimethylentartrats sublimieren, Kp. 296°, sind in A., Aceton, Essigester und Chlf. ll. Schwache Sodalsg. spaltet den Körper schon bei Bluttemperatur; kaustische Alkalien zers. ihn noch schneller, wogegen er gegen SS. beständiger ist. — Die Verss. zur Darst. von Methylenweinsäure durch Digerieren von Weinsäure mit Formalin und Salzsäure haben bisher zu keinem Erfolge geführt. (Pharm. Ztg. **46**. 1003—4. 18/12. 1901. Wissensch. Lab. d. Chem. Fab. auf Aktien [vorm. SCHERING] Berlin.) PROSKAUER.

Wilhelm Sternberg, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Citronensäure.* Beim Erhitzen von 200 g Citronensäure mit 30 g Paraformaldehyd auf 140—160° u.

Ausziehen der Schmelze mit W. gewinnt man die *Methylencitronensäure*, $C_7H_8O_7$, in sternartig gruppierten Prismen, F. 205° unter Zers., ll. in h., wl. in k. W. Kochen mit W. und verd. SS. zers. sie nicht, wohl aber Alkalihydrate und -carbonate. Zur Herstellung der S. eignet sich auch das Eindampfen von 200 g Citronensäure mit 150 g Formalin und 150 g Salzsäure (D. 1,19) auf dem Wasserbade. — Das Silbersalz, aus dem Natriumsalz und $AgNO_3$ gewonnen, ist ein weifses, amorphes Pulver, in k. W. im Verh. von 1 : 1500 l. Der Konstitution der Methylencitronensäure glaubt Vf. vorläufig folgende Formel geben zu müssen:

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot (CH_2O) \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Vf. erwähnt noch, dafs seine Arbeiten bereits abgeschlossen waren, als Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 331; C. **1901**. II. 1261) ihre Unterss. über Formal- und Methylenderivate von Oxysäuren veröffentlicht hatten, und nur aus patentrechtlichen Gründen von ihm bisher nicht publiziert werden konnten. (Pharm. Ztg. **46**. 1004. 18/12. 1901. Wissensch. Lab. der Chem. Fabr. auf Aktien [vorm. Schering] Berlin.) Proskauer.

E. Schulze u. E. Winterstein, *Beiträge zur Kenntnis des Arginins und des Ornithins.* Vff. teilen ihre bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3191; C. **1900**. I. 20) kurz veröffentlichten Erfahrungen über die Synthese des Arginins aus Ornithin und Cyanamid ausführlich mit und berichten überdies über neue Derivate u. Eigenschaften des Ornithins und des Arginins. 1. Zur Kenntnis des Ornithins. *Ornithindichlorid*, $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot 2HCl$. Strahlige Krystallaggregate wl. in A., ll. in Methylalkohol. $[\alpha]_D = +16{,}8°$ (bei 10° C. und einer Konzentration von ca. 5,5%). — *Ornithinchloroplatinat*, $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6$. Kleinkrystallinisch. — *Ornithinpikrat*, $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Sternförmig vereinigte Prismen oder (bei langsamer Krystallisation) tafelförmige Krystalle. — *Ornithinphosphorwolframat.* Feine, zu Gruppen vereinigte Nadeln. — Das Ornithin wird durch $AgNO_3$ + Barytwasser nicht gefällt und kann deshalb durch diese Reagensien vom Arginin getrennt werden. — Bei trockener Destillation von Ornithinchlorid im HCl-Strome oder im Vakuum entsteht *Pyrrolidin.*

2. Synthetische Darst. von Arginin. Vff. beschreiben eingehend ihre bereits kurz mitgeteilten Verss. Eine Steigerung der Argininausbeute auf ca. 37% der Theorie wurde bei Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen erzielt. 3,73 g Ornithinchlorid, in verd. wss. Lsg., wurden mit 0,8 g Cyanamid und 3 ccm kaltgesättigtem Barytwasser (und etwas Toluol als Antiseptikum) 3 Wochen lang in einer Glocke über Natronkalk stehen gelassen, indem von Zeit zu Zeit noch etwas Barytwasser zugefügt wurde. Hierauf wurden noch 0,15 g Cyanamid zugesetzt, und als auch dies verbraucht war, wurde die Fl. eingeengt, mit HNO_3 neutralisiert, mit $AgNO_3$ chloridfrei gemacht und dann das gebildete Arginin mit $AgNO_3$ + Barytwasser nach Kossel gefällt, wobei (s. oben) etwa unverbrauchtes Ornithin nicht mitfällt. Der Nd. wurde in Argininkupfernitrat übergeführt. F., Zus. und optisches Drehungsvermögen stimmten mit den entsprechenden Daten des durch Hydrolyse von Eiweifs gewonnenen Arginins überein. Die Synthese bestätigt die Formel $NH{=}C(NH_2)—NH—CH_2—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$, welche Vff. dem Arginin auf Grund seiner Zers. (durch Barytwasser) in Ornithin u. Harnstoff gegeben haben.

3. Verhalten des Arginins. Bei zehnstündigem Kochen mit konz. HCl wird das Arginin nicht zersetzt, dagegen spaltet es beim Erhitzen mit HCl im Einschlufsrohr auf 150° etwas, auf 180—200° ziemlich viel Ammoniak ab. — Beim Sieden mit $^1/_5$ n. Natronlauge liefert Arginin Ornithin, wie beim Kochen mit Barytwasser, aber nur etwa halb so viel, wie in letzterem Fall; durch Kalkmilch wird das Ornithin nur ganz unvollständig, durch MgO (auch bei Ggw. von Ammonsalzen) gar

nicht zersetzt. Bromlauge setzt aus dem Arginin $^1/_6$ seines N in Freiheit. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 128—47. 23/12. [7/11.] 1901. Zürich. Agrikult.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) BURIAN.

R. Winterstein, *Über eine Methode zur Abscheidung der organischen Basen aus den Phosphorwolframsäureniederschlägen und über das Verhalten des Cystins gegen Phosphorwolframsäure.* Zur Abscheidung der Basen aus ihren Phosphorwolframaten genügt es, die letzteren, mit W. fein verrieben, gut mit verd. SS. und Ä. durchzuschütteln; man erhält so drei Schichten: zu unterst die sirupöse äther. Lsg. der freien Phosphorwolframsäure (aus welcher durch Verdunsten des Ä. und Umkrystallisieren des Rückstandes aus W. die Phosphorwolframsäure wiedergewonnen werden kann), in der Mitte die wss. Lsg. der Basen in der angewandten S. und zu oberst wasserhaltigen Ä. *Histidin*, *Arginin* und *Lysin* kann man auf diese Weise quantitativ aus ihren Phosphorwolframaten erhalten; für die Darst. u. Trennung dieser Basen dürfte indessen das gewöhnliche Barytverf. vorteilhafter sein. Dagegen ist für die Abscheidung von *Betaïn* und *Cholin* aus ihren Phosphorwolframaten das Verf. des Vf.'s vorzuziehen. — Besonders dürfte sich das letztere aber zur Abscheidung des *Cystins* und zur Trennung desselben vom Tyrosin eignen. Eine verd. schwefelsaure Cystinlsg. giebt nämlich mit Phosphorwolframsäure nach 10—20 Min. eine krystallinische Fällung (langgezogene, fünfseitige, mikroskopische Tafeln), die sich durch HCl und Ä. in der angegebenen Weise wieder in die Komponenten zerlegen läßt; aus der salzsauren Lsg. scheidet sich beim Eindunsten das Cystin wieder aus. — Aus dem in *Cystëinlsg.* durch Phosphorwolframsäure allmählich entstehenden Nd. wird bei seiner Zerlegung nach dem Verf. des Vf.'s nicht Cysteïn, sondern Cystin erhalten. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 153—56. 23/12. [17/11.] 1901. Zürich. Agrikult.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) BURIAN.

P. Ravn Sollied, *Über das Vorkommen von Methylpentosan in Naturprodukten.* Vf. hat mit der Methode von TOLLENS und WIDTSOE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 143; C. **1900**. I. 405) eine Reihe von Tangen und Blätter von Laubbäumen auf Methylpentosan untersucht. Schwache Rk. gaben Fucus serratus, Fucus vesiculosus, Ascophyllum nodosum, Blätter von Betula, Fraxinus, Acer, Sorbus, Tilia, Nadeln von Pinus sylvestris. Eine starke Rk. gab Quercitron. Die letzte Verbesserung der Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1425; C. **1901**. II. 55) hat Vf. noch nicht benutzen können. (Chem.-Ztg. **25**. 1138—40. Chem. Lab. d. landw. Hochschule zu Aas. Norwegen.) WOY.

E. Salkowski, *Über die Darstellung des Xylans.* Zur Darst. von *Xylan*, dem Anhydrid der l-Xylose, erhitzt Vf. 100 g Weizenstroh (Häcksel) $^3/_4$ Stde. lang mit $2^1/_2$ l 6%iger Natronlauge, koliert, preßt den Rückstand aus, läßt die Fl. dann in einem hohen Glascylinder sich klären, hebert die klare Lsg. vom Bodensatz ab und erwärmt dieselbe dann mit FEHLING'scher Lsg. (oder auch ammoniakal. Kupferlsg.). Der so erzeugte Xylankupfernd. wird durch Verreiben mit verd. HCl zerlegt u. das ungel. zurückbleibende Xylan nach Alkoholzusatz abfiltriert, zuerst mit 50%igem, dann mit starkem A. gewaschen und schließlich mit A. u. Ä. entfettet. Ausbeute 20—23% des Strohes. Die Zus. des so dargestellten Xylans entspricht am besten der Formel $C_{10}H_{18}O_9$, während TOLLENS für ohne Erwärmen dargestelltes Xylan die Formel $C_5H_8O_4$ angiebt. — Das nach dem beschriebenen Verf. erhaltene Xylan ist nicht mit Araban verunreinigt, denn Araban (aus Rübenschnitzeln oder Kirschgummi dargestellt) wird durch FEHLING'sche Lsg. nicht gefällt. Auch Mannan ist in den Xylanpräparaten nicht enthalten, da es nach den Beobachtungen des Vf.'s im Weizenstroh überhaupt zu fehlen scheint. Ebensowenig ist Galaktan in den nach dem Verf. des Vf.'s gewonnenen Xylanpräparaten vorhanden, denn Galaktan wird, wie es scheint,

durch Erhitzen mit Natronlauge (ja, selbst mit Ammoniak) zerstört; auch liefern die Xylanpräparate beim Erwärmen mit HNO_3 keine Schleimsäure. — Die durch Hydrolyse des Xylans mit 5%iger H_2SO_4 erhaltene Lsg. gab ein Phenylosazon, dessen spezifische Drehung mit jener von Xylosazon übereinstimmte, ein Bromphenylosazon, das die Ebene des polarisierten Lichtes kaum drehte, u. ein in A. l. Diphenylhydrazon, das den F. des Diphenylhydrazons zeigte. Der durch Zers. des Xylans erhaltene Sirup erstarrte allmählich bis auf den letzten Tropfen zu einer festen Krystallmasse von Xylose. — Trotz alledem sind die Xylanpräparate nicht ganz rein, denn beim Kochen mit 5%iger H_2SO_4 lösen sie sich nicht vollständig auf, sondern hinterlassen einen geringen Rückstand, der neben Mineralstoffen Cellulose enthält, obgleich sich reine Cellulose in Natronlauge gar nicht löst. Auch Spuren von Amylum können die Xylanpräparate enthalten, obzwar reines Amylum durch FEHLING'sche Lsg. nicht gefällt wird. Trotz dieser Verunreinigungen bestehen die Präparate aber doch zu 96—97% aus Xylan. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 162—80. 23/12. [24/11.] 1901. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) BURIAN.

B. Slowtzoff, *Über das Verhalten des Xylans im Tierkörper.* Vf. verfütterte Kaninchen, welche auf Milchdiät gesetzt worden waren, wss. Suspensionen von Xylan, das nach der von SALKOWSKI (s. vorst. Referat) angegebenen Methode aus Weizenstroh dargestellt worden war. Dies Xylan besaſs $[\alpha]_D = +80—82°$ und wurde zwar von (frischem und gekochtem) Magensaft wegen seines HCl-Gehaltes, aber weder von Ptyalin, noch von Pankreassaft angegriffen — Angaben, die mit denjenigen der früheren Untersucher übereinstimmen. — Zur Bestimmung des unverändert mit Harn und Kot abgehenden Xylans wurden die Exkrete mit HCl destilliert und im Destillat das übergegangene Furfurol durch Zusatz von HCl und Phloroglucin als Furfurolphloroglucid gefällt. Aus dem Gewicht des Nd. wurde das Xylan berechnet, und zwar durch Multiplikation mit Faktoren, welche Vf. durch Bestimmung der aus gewogenen Quantitäten von reinem Xylan erhältlichen Furfurolphloroglucidmengen ermittelte. — Es ergab sich, daſs nach Xylangaben von 1,3—2,5 g auf 1900 g Körpergewicht ca. 13,9—62,2% der verabreichten Substanz mit dem Kot und ca. 1,5—4,6% mit dem Harn unverändert ausgeschieden wurden; 33,2 bis 82,9% des Xylans verschwanden also. Da, wie Vf. zeigt, Xylan durch Fäulnis nur schwer angegriffen und daher wohl im Darmkanal nicht zerstört wird, und da ferner aus dem Blut, der Leber und den Muskeln xylangefütterter Kaninchen etwas Xylan (als Kupferverb.) gewonnen werden konnte, ist es wahrscheinlich, daſs das in den obigen Vers. verschwundene Xylan unverändert resorbiert und innerhalb des Organismus zersetzt wurde. Ob es dabei eine ernährende Wirkung entfaltete, bleibt unentschieden. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 181—93. 23/12. [19/11.] 1901. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) BURIAN.

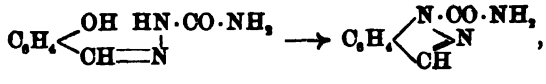
Wilhelm Koenigs und **Eduard Knorr**, *Über Heptacetylmaltosenitrat (Acetonitromaltose) und Heptacetyl-β-methylmaltosid.* Die von HERZFELD (LIEBIG's Ann. **220**. 215) entdeckte *Oktacetylmaltose*, $C_{12}H_{14}O_3(O \cdot COCH_3)_8$, stellten die Vff. durch 1—2stündiges Erwärmen von 10 g Maltose mit 5 g wasserfreiem Na-Acetat und 30 ccm Essigsäureanhydrid, Eingieſsen des Prod. in W. und Umkrystallisieren des nach 12—18stündigem Stehen mit W. durchgekneteten Nd. aus 90%ig. A. dar. Die bei 156—157° schm. Substanz wurde nach der Methode der Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 974: C. **1901**. I. 1095) mit Hilfe einer eiskalten Mischung von Chlf. und rauchender Salpetersäure in *Heptacetylmaltosenitrat* (*Acetonitromaltose*), $C_{12}H_{14}O_3(O \cdot COCH_3)_7 \cdot O \cdot NO_2$, umgewandelt. Derbe Prismen aus Ä.; F. 93—95° ohne Zers.; ll. in Chlf., Aceton, A., Essigester schwerer in Ä.; reduziert wegen der geringen Löslichkeit in W. sd. FEHLING'sche Lsg. erst nach einigen Minuten; $[\alpha]_D^{19} =$

+ 149° 18′. — Die Überführung in *Heptacetylmethylmaltosid*, $C_{14}H_{19}O_3(O \cdot COCH_3)_7 \cdot OCH_3$, gelang durch Erwärmen der methylalkoh. Lsg. mit Baryumcarbonat unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin. Seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 128—129°; $[\alpha]_D^{20}$ = + 60° 46′; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht; lieferte beim Erwärmen mit Emulsin und W. Maltose; wurde durch die Hefenenzyme in Traubenzucker und *β-Methylglucosid*, $C_6H_{11}O_5 \cdot OCH_3$, gespalten; bei der Verseifung mit k. Barytwasser entstand *β-Methylmaltosid*, $C_{13}H_{21}O_{10} \cdot OCH_3$. (Konzentrisch gruppierte Nadeln aus wenig Methylalkohol + Ä., die bei 93—95° schm. und gegen 100° aufschäumen.) Das Heptacetylmethylmaltosid, mithin auch die Oktacetyl- und Acetonitromaltose, der Vff. gehört demnach der β-Reihe an und ist identisch mit der gleichbenannten Verb. von E. FISCHER und ARMSTRONG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2896; C. **1901**. II. 981), obwohl für letztere ein um 8° niedrigerer F. angegeben ist.

Die Annahme von 8 Hydroxylgruppen im Rohrzucker stützt sich im wesentlichen auf die Darst. des *Oktacetylrohrzuckers*, $C_{12}H_{14}O_3(O \cdot COCH_3)_8$, durch HERZFELD und NIEDSCHLAG (Ztschr. d. Vereins f. Rohrzucker-Industrie **37**. 422). — Die Vff. bereiteten diese Substanz durch allmähliches Eintragen von 1 Tl. Rohrzucker in ein h. Gemisch von 4 Tln. Essigsäureanhydrid und 2 Tln. wasserfreiem Na-Acetat, kurzes Kochen der Mischung, Waschen des Prod. mit W. und Umkrystallisieren aus A. Die so gewonnenen Krystalle schm. bei 67°, gaben auf die Formel $C_{28}H_{38}O_{19}$ gut stimmende Analysenzahlen und spalteten bei der Verseifung mit k. wss. methylalkoh. Natronlauge die berechnete Menge Essigsäure ab. Hierdurch ist die Ggw. von 8 Hydroxylen in Rohrzucker definitiv bewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4343—48. 28/12. [11/12.] 1901. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

A. Wahl, *Über die Hyposulfite der aromatischen Amine*. Beim Vermischen einer Na-Hyposulfitlsg. mit Anilinchlorhydratlsg. beobachtete Vf. die B. eines krystallin. *Anilinhyposulfits*, $(C_6H_5NH_2)_2H_2S_2O_3$. Die einzige, bekannte analoge Verb. ist das p-Phenylendiaminhyposulfit (BERNTHSEN, LIEBIG's Ann. **251**. 62). Bei der Forts. der Unters. auf andere Amine ergab sich, daß alle primären Amine der Benzol- und Naphtalinreihe normale Hyposulfite der Formel $(R \cdot NH_2)_2H_2S_2O_3$ bilden. Sekundäre und tertiäre Aniline bilden solche Hyposulfite nicht. Mit Mono- und Dimethylanilin giebt Na-Hyposulfit einen reichlichen Nd. von S und B. von SO_2. — Führt man eine neue Amidgruppe in ein tertiäres Amin ein, so findet B. eines Hyposulfits statt, z. B. beim *Dimethyl-p-phenylendiamin*. In diesem Falle entstehen aber Salze von der Formel $R \cdot (NH_2)_2 \cdot H_2S_2O_3$. — Die Hyposulfite sind meistens krystallinische und sehr beständige Verbb., sl. in W. Beim Erhitzen schm. sie unter Aufblähen, die Zersetzungstemperatur ist für die festen Verbb. höher, als für die Lsgg. derselben. — Werden 2 Mol. *Nitrosodimethylanilinchlorhydrat* mit 1 Mol. Na-Hyposulfitlsg. behandelt, so entsteht kein Hyposulfit, sondern es fällt freies Nitrosodimethylanilin und *Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure*, $C_8H_{12}O_3N_2S_2$ (BERNTHSEN, LIEBIG's Ann. **251**. 50), aus, deren K-Salz, $C_8H_{11}O_3N_2S_2K + H_2O$, in glänzenden, schwach gefärbten Blättchen krystallisiert. Die Ausbeute an der Thiosulfonsäure schwankte zwischen 12 und 15% der Theorie. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1215—17. [23/12.* 1901.].) HESSE.

Walther Borsche, *Eine neue Reaktion der Semicarbazone*. Bei Versa., das in der Abhandlung von BORSCHE und BOLSER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2094; C. **1901**. II. 412) über Oxyazoaldehyde schon erwähnte Salicylaldehydsemicarbazon durch Wasserabspaltung in Isindazolcarbonsäureamid umzuwandeln:



,

trat beim Erhitzen über den F. unter Gasentw. B. von o-Oxybenzalazin ein. Die Rk. verlief also analog der Zers. des Benzalsemicarbazons (KIPPING, Proceedings Chem. Soc. **16**. 63; C. **1900**. I. 762), wobei gleichzeitig das primär entstehende Hydrazodicarbonamid weiter zerfiel:

$$2\,HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH + H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2.$$

Erhitzt man das Semicarbazon mit Anilin, so verläuft die Zers. in drei Phasen: I. Unter Entw. von NH_3 entsteht 1-o-Oxybenzal-4-phenylsemicarbazid:

$$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot NH_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 + NH_3.$$

II. Das Semicarbazidderivat spaltet sich in Salicylaldehydhydrazon und *symmetrischen* Diphenylharnstoff:

$$HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 + NH_2\cdot C_6H_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH_2 + CO(NH\cdot C_6H_5)_2.$$

III. Das ziemlich unbeständige Hydrazon zerfällt oberhalb seines F. (90°) in o-Oxybenzalazin und Hydrazin (vergl. CAJAR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2803; C. **99**. I. 38):

$$2\,HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH + NH_2\cdot NH_2.$$

Die Ketonsemicarbazone gehen beim Schmelzen viel langsamer in Azine über als die Aldehydderivate, und durch Erhitzen mit primären (nicht so gut mit sekundären) Arylaminen scheint es ganz allgemein zu gelingen, die Umsetzung bei der B. von aromatisch substituierten Carbaminsäurehydrazonen, $(R)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot Ar$, festzuhalten.

Salicylaldehydsemicarbazon, $C_8H_9O_2N_3$. Darst. Durch 12-stündiges Schütteln von 10 g Aldehyd in 120 ccm W. mit 120 ccm nach THIELE dargestellter wss. Semicarbazidlsg. Nädelchen aus viel A.; F. 229° unter Zers.; wird von sd. Eg. unter B. von Oxybenzalazin gelöst; Lsg. in Alkalien intensiv gelb. — Als das Semicarbazon auf etwa 270° bis zur Beendigung der Gasentw. erhitzt wurde, entwich viel NH_3, sublimierten glänzende Nadeln und hinterblieb *o-Oxybenzalazin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, als gelbe Schmelze. Gelbe, glänzende Nadeln, bezw., bei Ggw. von Verunreinigungen, dünne, polygonal begrenzte Blättchen aus viel A.; F. 213—214°; sublimiert in Nadeln; ll. in sd. Chlf. — Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat; große Blätter aus Chlf.; F. 191°. — Erhitzt man 4 g Salicylaldehydsemicarbazon mit 20 g Anilin, bis sich kein NH_3 mehr entwickelt, vermischt den Rückstand mit A. und gießt in 10%ige Essigsäure ein, so wird das Anilin gel., und fällt ein weißer Nd. aus. Der in verd. Natronlauge l. Teil desselben ist o-Oxybenzalazin; das Ungelöste besteht aus *symmetrischem Diphenylharnstoff*. — Unterbricht man die Rk., sowie das Semicarbazon gelöst ist, so hinterläßt der alkalil. Teil der Schmelze bei wiederholtem Auskochen mit wenig A. das *o-Oxybenzalphenylcarbaminsäurehydrazon*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$; derbe Nädelchen aus A.; F. 198—200° (vgl. CURTIUS, HOFMANN, J. pr. Chem. [2] **53**. 529; C. **96**. I. 204). — *Acetophenonsemicarbazon*, $C_9H_{11}ON_3$. Rhombische Blättchen aus A.; F. 198—199° unter Zers.; lieferte bei einstündigem Erhitzen auf 240° *Methylphenylketazin*, $(C_6H_5)(CH_3)C:N\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_3$ (gelbe Blättchen aus A.; F. 121°), und *Hydrazodicarbonamid*, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Kryställchen aus W.; F. 244—245° unter Aufschäumen; unl. in A.). — Beim Aufkochen des Semicarbazons mit Anilin entstand *Acetophenonphenylcarbaminsäurehydrazon*, $(C_6H_5)(CH_3)\cdot C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$; atlasglänzende Nadeln aus A.; F. 187—188°. — Durch einstündiges Kochen mit o-Toluidin wurde das analoge *Acetophenon-o-tolylcarbaminsäurehydrazon*, $C_{16}H_{17}ON_3$, erhalten; Nadeln aus viel A.; F. 211—212°; sehr be-

ständig. — Durch kurzes Kochen von Acetonsemicarbazon mit β-Naphtylamin in Dimethylanilinlsg. bildete sich, neben Di-β-naphtylharnstoff, *Aceton-β-naphtylcarbaminsäurehydrazon*, $(CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$; glänzende, schwach rötliche Nadeln aus A.; F. 192—193°; wl. in k. A.; wird von rauchender Salzsäure leicht in Aceton und β-Naphtylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4297—4302. 28/12. [10/12.] 1901. Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

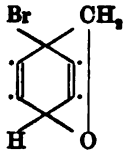
H. Euler u. A. Hantzsch, *Über ein festes Diazoniumcyanid und über Diazojodide.* Die Diazocyanide existieren in Lagg. in drei Formen:

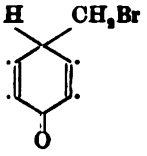
$Ar\cdot N\cdot CN$	$Ar\cdot N$	$Ar\cdot N$
$\|\!\|$	$CN\cdot N$	$N\cdot CN$
N	$\|\!\|$	$\|\!\|$
	N	N
Diazoniumcyanide.	Syndiazocyanide.	Antidiazocyanide.

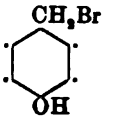
Die Diazoniumcyanide sind im festen Zustande nicht bekannt. Ihre Darst. erschien möglich, wenn die basische Rk., welche die B. der Syndiazocyanide begünstigt, aufgehoben, und die Temperatur tief ist. In der That konnte aus einer mit Cyanwasserstoff gesättigten Lag. unter Vermeidung von Temperaturerhöhung festes *Anisoldiazoniumcyanid*, allerdings in Form einer Molekularverb. mit Cyanwasserstoff der Formel $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot CN\cdot HCN + 2H_2O$, farblose, würfelähnliche, leicht zersetzliche Krystalle, erhalten werden. Die Lag. zeigt alle Eigenschaften eines Salzes, leitet etwa wie Cyankalium, enthält Diazoniumionen, die durch die Kuppelung mit β-Naphtol u. Cyanionen, die durch die Fällung von Cyansilber aus Silbernitrat nachgewiesen wurden. Durch Alkalien fällt das Syncyanid.

Die Diazohaloide, die farblose Ionen bilden, aber im festen Zustande farbig sind, fassen die Vff. im festen Zustande als feste Lagg. von farblosem Diazoniumhaloid und farbigem Syndiazohaloid auf. Bei Steigerung der Temperatur nimmt mit der Farbe die Explosibilität zu, weil sich dabei immer mehr das Gleichgewicht zu Ungunsten der Diazoniumhaloide verschiebt. Das Abblassen der Farbe bei tiefer Temperatur beobachteten die Vff. bei —60° am Anisoldiazojodid, p-Bromdiazojodid und 2,4-Dibromdiazojodid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4166—69. 28/12. 1901. Würzburg.) BODLÄNDER.

K. Auwers, *Über Pseudophenole.* Nach den letzten Veröffentlichungen des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2978. 2987. 3583; C. **1900**. I. 33. 34. 333) kommen für die durch Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten alkaliunlöslichen Phenolbromide folgende drei Symbole in Betracht:

I. 

II. 

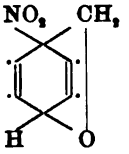
III. 

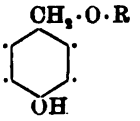
Durch die neueren Unterss. des Vf.'s hat sich die Unhaltbarkeit der Oxydformel (I.) ergeben. Zunächst ergab sich dieses Resultat für die den Bromiden entsprechenden Nitroverbb., es mufs aber wegen des im wesentlichen gleichartigen Verhaltens beider Körperklassen auch auf die Halogenide ausgedehnt werden.

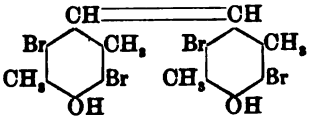
Behandelt man die Acetate der Phenolbromide mit Silbernitrit, so entstehen die Acetylverbb. der Nitroderivate; diese liefern mit methylalkoh. Natriummethylat fast glatt die freien Nitroverbb., welche ohne Veränderung in methylalkoh. Natronlauge gelöst und durch SS. wieder ausgefällt werden können; die Formel IV., wonach die Nitroverbb. als Nitrite von Oxyden erscheinen, ist danach ausgeschlossen. Zu derselben Folgerung führt die Thatsache, dafs die Nitrokörper gegen HBr bei gewöhn-

licher Temperatur beständig sind, sowie daſs sie gleich dem Phenylnitromethan in einer labilen (mit $FeCl_3$ reagierenden) und einer stabilen Modifikation auftreten.

Die Nitroverbb. sind nun von den Haloiden in ihrem Verhalten nicht prinzipiell, sondern nur graduell verschieden. Allerdings werden die Haloide von alkoh. Natriummethylat oder -äthylat momentan in die entsprechenden Äther (V.) übergeführt; aber auch die Nitroverbb. sind nicht absolut alkalibeständig, sondern gehen bei längerer Einw. alkoh. Alkalien unter Abspaltung von salpetriger S. in jene Äther über. Sie ähneln den Halogeniden ferner darin, daſs sie schon mit Alkoholen (bei längerer Einw.) unter B. jener Äther reagieren, sowie daſs sie in dieselben Stilbenderivate (siehe z. B. Formel VI.) übergeführt werden können, wie die Halogenide.

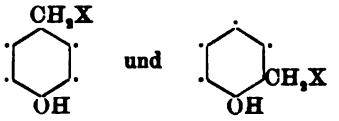
IV. 

V. 

VI. 

Da die zuerst an gewissen Phenolbromiden beobachteten Erscheinungen auch bei Substanzen auftreten, die an Stelle von Brom andere negative Substituenten, wie O·Ac (Ac = Rest einer organischen S.) und NO_2 enthalten, so faſst der Vf. alle hierher gehörigen Verbb. unter dem Namen *Pseudophenole* zusammen.

Die Unterss. des Vf.'s erstreckten sich ferner auf die Prüfung, welche negativen Substituenten durch ihren Eintritt in die Seitenkette eines ortho- oder paramethylierten Phenols dieses in ein Pseudophenol zu verwandeln vermögen. Bis jetzt hat sich ergeben, daſs die Cyan- u. die Carboxylgruppe (siehe die folgenden Reff.) keine Pseudophenole zu erzeugen vermögen, dagegen das Radikal Rhodan sich in seiner Wirkungsweise den Halogenen und der Nitrogruppe anschlieſst. Somit ergiebt sich die Regel, daſs Verbb. von dem Schema:



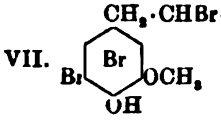
den Charakter von Pseudophenolen zu besitzen pflegen, wenn X Chlor, Brom, Jod, Nitro oder der Rest einer organischen S. ist, daſs derartige Körper dagegen echte Phenole sind, wenn X Hydroxyl, Alkoxyl, Cyan, Carboxyl oder ein positives Radikal ist. Verbb. mit einer zum Hydroxyl metaständigen Gruppe CH_2X zeigen nicht die für Pseudophenole typischen Rkk., werden jedoch ähnlich wie jene vielfach von wss. Alkali sofort zerstört.

Pseudophenole und Phenole stehen sich in ihrem chemischen Verhalten nicht als streng gesonderte Körperklassen gegenüber, sondern es bestehen zwischen ihnen allmähliche Übergänge. Es macht sich dies sowohl in der sehr ungleichen Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Pseudophenole, wie auch in der Verschiedenheit des Verhaltens analoger Verbb. gegen Alkali geltend. Hervorgehoben sei, daſs sich von den Acetaten $R<^{CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}_{OH}$ diejenigen, welche Methylgruppen im Molekül enthalten, wie Pseudophenole verhalten, die methylfreien dagegen wie echte Phenole. Hierin zeigt sich eine Übereinstimmung mit der bei den Metaphenolhaloiden gemachten Erfahrung, daſs diejenigen, welche auſser $\cdot CH_2X$ noch mindestens ein Methyl enthalten, von Alkali in erheblichem Maſse angegriffen werden, und daſs die Empfindlichkeit mit der Zahl der Methyle steigt. Nach Ansicht des Vf.'s liegt keine Veranlassung mehr vor, bei Pseudophenolen und Phenolen verschiedene Konst.

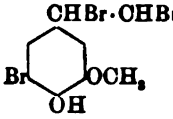
anzunehmen, und es sind auch die Verbb. mit ortho- und paraständiger $\cdot CH_2X$-Gruppe als Phenole zu formulieren. Die ZINCKE'sche Ketonformel (siehe oben Formel II.) ist auch deshalb unwahrscheinlich, weil die Pseudophenole in ihrem Krystallhabitus den bromierten echten Phenolen, nicht aber den in gröfserer Anzahl bekannten cyklischen Oxy- und Nitroketonen gleichen.

Mafsgebend für das gesamte Verhalten eines in der Seitenkette substituierten Phenols sind die drei Faktoren: der chemische Charakter des Substituenten in der Seitenkette, die Stellung dieser Seitenkette zum Hydroxyl, endlich Art und Zahl der Kernsubstituenten. Je nachdem sich diese Faktoren verstärken oder teilweise aufheben, kommt der Pseudophenolcharakter mehr oder minder zur Erscheinung.

Zur Entscheidung der Frage, ob auch Phenole, die die Gruppen $\cdot CH_2 \cdot CH_2X$, $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2X$ etc. in irgend welcher Stellung zum Hydroxyl enthalten, Pseudophenolcharakter haben können, wurden *Dibromeugenoldibromid* (VII.), *Isoeugenoldibromid* (VIII.) und *Monobromisoeugenoldibromid* (IX.) untersucht. Aus dem Ver-

VII. 

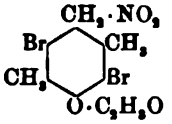
VIII.

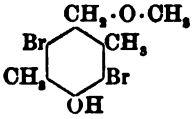
IX. 

halten der Verbb. ergiebt sich, dafs die Substitution einer zum Phenolhydroxyl paraständigen Seitenkette durch Halogen das ursprüngliche Phenol nur dann in ein typisches Pseudophenol verwandelt, wenn dabei wenigstens ein Halogen in die α-Stellung tritt; β- und γ-ständige Halogenatome besitzen die charakteristische Beweglichkeit nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4256—67. 28/12. [10/12] 1901. Greifswald. Chem. Institut.) PRAGER.

K. Auwers und **C. Schumann**, *Über Nitro- und Rhodanpseudophenole und Cyanphenole.* 1. Nitroverbindungen. Zur Gewinnung des schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3381) erhaltenen Dibrom-p-oxy-p-xylylnitromethans (Formel I.) schlägt man zweckmäfsig den Weg über seine Acetylverb. ein, die aus dem Acetat des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids durch Einw. von $AgNO_3$ entsteht. Die *Acetylverbindung des Dibrom-p-oxy-p-xylylnitromethans*, $C_{11}H_{11}O_4NBr_2$ (s. Formel II.), krystallisiert in Nadeln vom F. 155—156°; sie wird von wss. Alkali nur schwer angegriffen, von HBr in der Kälte nicht verändert, bei Wasserbadtemperatur in Dibrom-p-oxypseudocumylbromid zurückverwandelt, bei einstündigem Digerieren mit Natriummethylat in Dibrom-p-oxypseudocumylmethyläther (III.) verwandelt. Die

I.

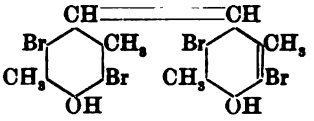
II. 

III. 

Verseifung zu *Dibrom-p-oxyxylylnitromethan* (I.) gelingt, wenn man die fein gepulverte Acetverb. unter Kühlung mit einer 9%igen methylalkoh. Lg. von Natriummethylat verreibt, bis fast alles gelöst ist, dann mit W. verdünnt und die filtrierte Lg. in Essigsäure oder Salzsäure hineinfiltriert. Im ersteren Falle entsteht die stabile Form des Dibrom-p-oxy-p-xylylnitromethans, im letzteren die labile. Die *stabile Form* bildet rhombisch geformte Tafeln vom F. 135°. Die Verb. kann durch Digestion mit Acetylchlorid wieder in die Acetverb. verwandelt werden; durch HBr wird sie ebenso wie die Acetverb. erst bei Wasserbadtemperatur in das Bromid verwandelt; Essigsäure wirkt erst oberhalb 60° ein unter Entw. von Stickoxyden; von wasserhaltigem Methylalkohol wird der Nitrokörper langsam angegriffen; bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Nitrogruppe innerhalb 12 Tagen gegen $O \cdot CH_3$ ausgetauscht;

bei Wasserbadtemperatur vollzog sich diese Rk. innerhalb 1 Stunde. Läßt man den Nitrokörper längere Zeit mit nicht zu verdünntem wss. Alkali stehen, so bildet sich das schon bekannte Stilbenderivat (Formel IV.) vom F. 233—234°. — Die *labile Form des Dibrom-p-oxy-p-xylylnitromethans* schm. bei raschem Erhitzen gegen 110°; bei langsamem Erhitzen tritt Umlagerung in die stabile Form ein, und der F. wird daher höher gefunden. Der labile Nitrokörper ist ll. in k. A., Aceton, sl. in k. Essigester, wl. in Bzl., Chlf., Lg., Ä.; mit $FeCl_3$ zeigt er Rotfärbung; beim Erhitzen im Wasserbade, wie beim Digerieren mit Lösungsmitteln findet Umlagerung in die stabile Form statt. In Sodalsg. ist der Isonitrokörper l. Bei Einw. gewöhnlicher Natronlauge entstehen dieselben Zersetzungsprodd. wie aus der stabilen Form.

IV.

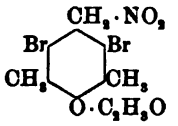


V.

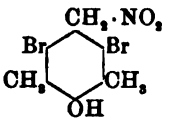
In analoger Weise wie mit Silbernitrit reagiert die Acetverb. des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids auch mit Silbernitrat. Es entsteht hierbei der *Salpetersäureester des Dibrom-p-acetoxypseudocumylalkohols*, $C_{11}H_{11}O_5NBr_2$ (Formel V.) (Nadeln, F. 137 bis 138°), welcher von h. methylalkoh. Natriummethylat unter totaler Verseifung in Dibrom-p-oxypseudocumylmethyläther (III.) verwandelt wird, und dessen partielle Verseifung zum freien Dibrom-p-oxypseudocumylnitrat sich nicht bewerkstelligen ließ. Auch aus Dibrom-p-oxypseudocumylbromid oder -jodid und Silbernitrat ließ sich diese Verb. nicht darstellen.

Aus der Acetverb. des Dibrom-p-oxymesityljodids und Silbernitrit wurde das *Acetat des Dibrom-p-oxy-m-xylylnitromethans*, $C_{11}H_{11}O_4NBr_2$ (Formel VI.) (Nadeln, F. 141°), und durch deren Verseifung die *stabile Form des Dibrom-p-oxy-m-xylylnitromethans*, $C_9H_9O_3NBr_2$ (Formel VII.) (Nadeln, F. 127—128°), dargestellt. — Die

VI.



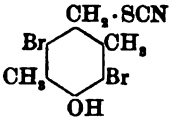
VII.



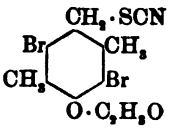
Acetverbindung des Dibrom-p-oxymesitylnitrats, $C_{11}H_{11}O_6NBr_2$, aus dem entsprechenden Jodid und Silbernitrat gewonnen (F. 153—154°), konnte ebenfalls nicht zum freien Nitrat verseift werden.

2. Rhodanverbindungen. Die Acetate der halogenierten Pseudophenole setzen sich zwar leicht mit Rhodankalium um, die entstandenen Acetylverbb. der Rhodanide lassen sich aber nicht ohne Abspaltung oder anderweite Veränderung der Rhodangruppe verseifen. Dagegen kann man die Phenolhaloide selbst durch Behandlung mit Rhodankalium in absolut-acetonischer Lsg. glatt in Rhodanpseudophenole verwandeln. Gegen Alkali verhalten sich das freie Dibrom-p-oxypseudocumylrhodanid (Formel VIII), sein Acetat (IX.) u. sein Methyläther (X.) in bemerkenswerter Weise

VIII.

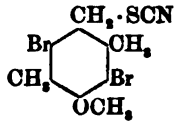


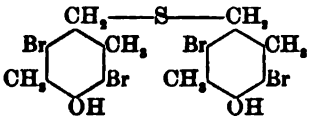
IX.



verschieden. Das freie Rhodanpseudophenol löst sich in verd. Natronlauge nur allmählich unter Zers. auf; es entsteht dabei das oben erwähnte Stilbenderivat (siehe Formel IV.); durch alkoh. Natriummethylat wird das Rhodanid in den mehrfach erwähnten Methyläther (s. Formel III.) verwandelt. Die Acetverb. des Rhodanids wird

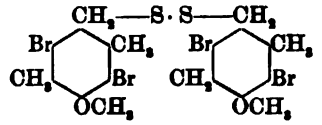
von wss. Alkali auch in der Hitze nicht angegriffen, dagegen von alkoh. Lauge oder Natriummethylat in das schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2346) erhaltene Sulfid (Formel XI.) übergeführt. Der Methyläther des Rhodanids endlich, welcher

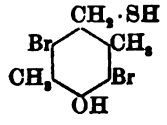
X. 

XI. 

gegen wss. Alkali ebenfalls beständig ist, liefert mit Natriummethylat den Dimethyläther des Disulfids (Formel XII.) und das Merkaptan (XIII.).

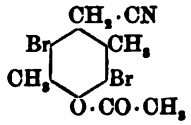
Dibrom-p-oxypseudocumylrhodanid, $C_{10}H_9ONBr_2S$ (Formel VIII.), Nadeln, F. 112 bis 113°; ll. in Eg., Bzl., Lg., A., Ä. — *Acetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylrhodanids*, $C_{12}H_{11}O_2NBr_2S$ (IX.), Blättchen, F. 145—146°, wl. in Lg. und Ä., ll. in Bzl. und Eg. — *Sulfid des Dibrom-p-oxypseudocumylmerkaptans*, $C_{18}H_{18}O_2Br_4S$ (XI.), liefert mit Essigsäureanhydrid eine bei 232—233° schm. *Diacetylverbindung* $C_{22}H_{22}O_4Br_4S$ und durch Methylierung den *Dimethyläther* $C_{20}H_{22}O_2Br_4S$, dessen F. bei 188—189°, nicht, wie früher angegeben, bei 169° liegt. — *Methyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylrhodanids*, $C_{11}H_{11}ONBr_2S$ (X.), Blättchen, F. 107—108°. — *Dimethyläther des Disulfids*, $C_{20}H_{22}O_2Br_4S$ (Formel XII.), Nadeln, F. 187—188°; ll. in Bzl., swl. in PAe. — *Dibrom-p-oxypseudocumylmerkaptan*, $C_{10}H_{12}OBr_2S$ (Formel XIII.), Nadeln, F. 94—95°; ll.

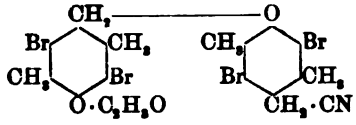
XII. 

XIII. 

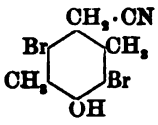
3. Cyanverbindungen. Die substituierten p-Oxybenzylcyanide lassen sich im Gegensatz zu den Rhodaniden durch Verseifung ihrer Acetylverbb. gewinnen, welche ihrerseits aus den Acetaten der bromierten Pseudophenole durch Einw. von KCN entstehen. Die Oxycyanide verhalten sich in jeder Beziehung wie normale Phenole; sie lösen sich glatt in verd. Alkalien und werden auch beim Erhitzen der Lsgg. nicht verändert; bei andauerndem Kochen mit starken Laugen werden sie zu den Carbonsäuren verseift.

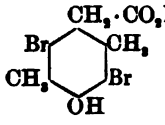
Die *Acetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylcyanids*, $C_{12}H_{11}O_2NBr_2$ (Formel XIV.), bildet Blättchen vom F. 159—161°, sie ist in Lg. wl., sonst ll. Als Nebenprod. bei ihrer Darst. (aus acetyliertem Pseudocumenoltribromid und KCN in Alkohol) bildet sich der *acetylierte Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylcyanids* $C_{21}H_{19}O_2NBr_4$ (Formel XV.) (Nadeln, F. 242—243°, wl. in A.

XIV. 

XV. 

und Lg.). — Das freie *Dibrom-p-oxypseudocumylcyanid*, $C_{10}H_9ONBr_2$ (Formel XVI.), entsteht beim Erwärmen seiner Acetverb. mit überschüssigem alkoh. Kali; es bildet Nädelchen vom F. 171°; durch sd. Eg. wird es in die Acetverb. zurückverwandelt. Durch Kochen mit 30%iger Natronlauge wird es verseift zu der *Dibrom-p-oxy-p-*

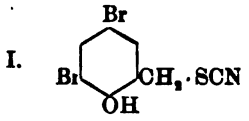
XVI. 

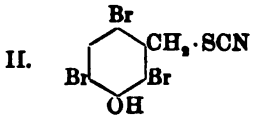
XVII. 

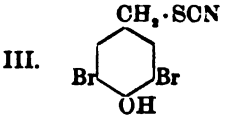
xylylessigsäure, $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ (Formel XVII.), die aus Eg. in Nadeln vom F. 216 bis 218° krystallisiert und in A. und Ä. ll., in Lg. wl. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4267—82. 28/12. [10/12.] 1901. Heidelberg. Univ.-Lab.) PRAGER.

G. Stephani, *Zur Kenntnis der Pseudophenole*. Um die Allgemeinheit der von AUWERS u. SCHUMANN (s. vorstehendes Ref.) an Rhodan- und Nitropseudophenolen gemachten Beobachtungen zu prüfen, hat der Vf. einige Rhodanide und Nitroverbb. aus den entsprechenden bromierten Oxybenzylhaloiden dargestellt und untersucht. Es bestätigte sich, daſs die Metaderivate den Charakter echter Phenole besitzen, die Ortho- und Paraverbb. dagegen Pseudophenole sind.

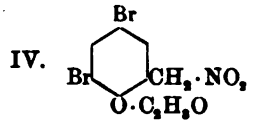
Dibrom-o-oxybenzylrhodanid, $C_8H_5ONBr_2S$ (Formel I.). B. Aus Dibromsaligeninbromid und Rhodankalium. Nadeln. F. 111—112°; ll. in Chlf., Bzl., Ä.; wl. in PAe.; unl. in Alkalien; spaltet bei der Einw. von Alkali sofort Rhodanwasserstoff ab; wird durch Kochen mit Methylalkohol in den Methyläther, $C_6H_2Br_2(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$, übergeführt. Die *Acetylverb.* $C_{10}H_7O_2NBr_2S$, aus acetyliertem Dibromsaligeninbromid und KSCN herstellbar, schm. bei 148—150°. — *Tribrom-m-oxybenzylrhodanid*, $C_8H_4ONBr_3S$ (Formel II.), bildet Nadeln vom F. 121—122°; ist gegen Alkalien und gegen Alkohole beständig. Das *Acetat*, $C_{10}H_6O_2NBr_3S$, krystallisiert aus Lg. in Nadeln vom F. 115°. — *m-Dibrom-p-oxybenzylrhodanid*, $C_8H_5ONBr_2S$ (Formel III.). Glänzende Schuppen aus Lg. F. 108—109°; wl. in Lg., ll. in Chlf., Bzl., Eg. Wird von Alkalien sofort unter Rhodanabspaltung zersetzt, ist aber gegen sd. Alkohol ziemlich beständig.

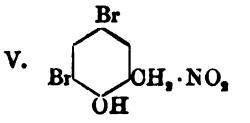


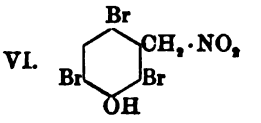




Die *Acetylverb. des Dibrom-o-oxyphenylnitromethans*, $C_9H_7O_4NBr_2$ (Formel IV.), entsteht aus der *Acetylverb. des Dibromsaligeninjodids*, $C_8H_2Br_2(O\cdot C_2H_3O)\cdot CH_2J$ (F. 116—117°) beim Schütteln mit Silbernitrit in Ä. Die Verb. ist ll. in Eg., Chlf., Bzl., A., wl. in Lg.; sie schm. bei 132—133°. Durch Verseifung mittels Natriummethylats auf dem Wasserbade und Fällen mit Salzsäure entsteht die *labile Form des Dibrom-o-oxyphenylnitromethans*, $C_7H_5O_3NBr_2$ (Formel V.). Diese Verb. schm. bei 92—93° und giebt mit $FeCl_3$ eine braunviolette Färbung; beim Kochen mit Eg. wird die stabile Form gebildet, welche die Rk. mit $FeCl_3$ nicht giebt. Alkalien spalten sofort HNO_2 ab; dagegen wirkt A. in der Kälte nicht, in der Wärme nur langsam ein. — Die *Acetylverb. des Tribrom-m-oxybenzyljodids*, $C_9H_6O_2Br_3J$, (F. 119 bis 120°), liefert mit $AgNO_2$ die *Acetylverb. des Tribrom-m-oxyphenylnitromethans*, welche ohne weitere Reinigung in die *labile Form des Tribrom-m-oxyphenylnitromethans*, $C_7H_4O_3NBr_3$ (Formel VI.) verwandelt wurde. Diese Verb. krystallisiert aus Lg. in Nadeln, F. 135—136°; von Alkalien wird sie ohne Zers. gelöst.



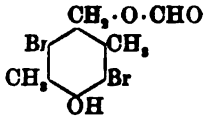


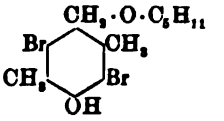


Das Dibrom-p-oxypseudocumylchlorid, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)\cdot CH_2Cl$, ist auffallenderweise reaktionsfähiger als das entsprechende Bromid und Jodid. So konnte der *Dibrom-p-oxypseudocumylmalonsäureester*, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, nur mit Hilfe des Chlorids erhalten werden. Der Ester bildet bei 92—93° schm. Blättchen, die in Alkalien ohne Zers. l. sind; bei längerem Stehen der alkalischen Lsg. tritt Verseifung ein zur *Dibrom-p-oxypseudocumylmalonsäure*, $C_{12}H_{12}O_5Br_2$. Durch

Erhitzen dieser S. auf 175° wird *Dibrom-p-oxypseudocumylessigsäure*, $C_{11}H_{12}O_3Br_2$ (Nadeln, F. 170—171°), erhalten.

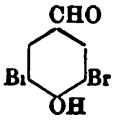
Um zu prüfen, ob das chemische Verhalten der Ester und Äther des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols von der Größe der eingeführten Radikale abhängt, untersuchte der Vf. das *Dibrom-p-oxypseudocumylformiat* (Formel VII.) und den *Dibrom-p-oxypseudocumylamyläther* (Formel VIII.). Beide Verbb. schließen sich durchaus den bekannten analogen Substanzen an. Das *Formiat*, $C_{10}H_{10}O_2Br_2$, Nadeln, F. 150—152°, ist in Alkalien unl., liefert, mit Alkoholen gekocht, die betreffenden Alkyläther des Oxyalkohols, mit Aceton das bei 232—234° schm. Stilbenderivat, $[C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH:]_2$. — Der *Amyläther*, $C_{14}H_{20}O_2Br_2$, bildet rhombische, bei 84,5° schm. Krystalle, wl. in Lg.

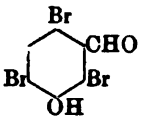
VII. 

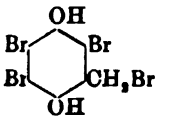
VIII. 

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4283—91. 28/12. [10/12.] 1901. Heidelberg. Univ.-Lab.) PRAGER.

W. Richter, *Zur Kenntnis halogenierter Phenole.* In der Absicht, das m- und p-Oxybenzalbromid, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CHBr_2$, auf die Reaktionsfähigkeit der Bromatome in eine vergleichende Untersuchung zu ziehen, stellte der Vf. die beiden Acetylverbb. (aus Acetoxybenzaldehyd und PCl_5) dar. Wider Erwarten trat jedoch bei der Verseifung derselben Rückbildung der Aldehydgruppe ein. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Bromierung der Acetate gemacht; aus der p-Verb. entstand Dibrom-p-oxybenzaldehyd (I.), aus der m-Verb. Tribrom-m-oxybenzaldehyd (II.).

I. 

II. 

III. 

p-Acetoxybenzalbromid, $C_9H_8O_2Br_2$. Prismen. F. 97—98°; wl. in Lg.; beim Kochen mit verd. Essigsäure entsteht p-Oxybenzaldehyd. — *m-Acetoxybenzalbromid*, $C_9H_8O_2Br_2$. Öl; spaltet beim Stehen an der Luft HBr ab und verwandelt sich in m-Oxybenzaldehyd.

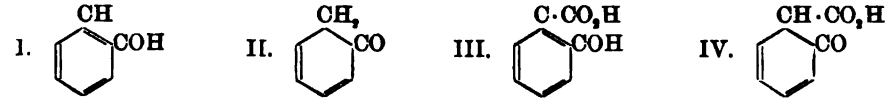
Das von AUWERS und HAMPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3015) dargestellte *Tetrabromtoluhydrochinon* (Formel III.) wurde vom Vf. nochmals auf sein Verhalten zu Alkali untersucht. Die frühere Angabe, daß die Verb. in Alkalien ohne Zers. l. ist, wurde bestätigt. Das neu dargestellte *Diacetat*, $C_{11}H_8O_4Br_4$, schm. bei 282 bis 283° und liefert bei der Digestion mit alkoh. Kalium das ursprüngliche Phenol zurück. — Ein analoges Verhalten zeigt das *Tetrachlortoluhydrochinon*, $C_6Cl_2(OH)_2 \cdot CH_2Cl$, welches aus dem entsprechenden Chinon durch SO_2 gewonnen wurde. Es bildet Tafeln, die bei 228° schm. und in Bzl., Eg. und A. mäßig l. sind. Das zugehörige *Diacetat*, $C_{11}H_8O_4Cl_4$, hat den F. 232°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4292 bis 4296. 28/12. [10/12.] 1901. Heidelberg. Univ.-Lab.) PRAGER.

P. M. Raikow u. P. Schtarbanow, *Verbindungen von aromatischen Aldehyden und den Estern aromatischer Säuren mit Orthophosphorsäure und ihren Alkylestern.* In Fortführung der Unters. von RAIKOW (Chem.-Ztg. **24**. 367; C. **1900**. I. 1220; vgl. auch RAIKOW u. SCHTARBANOW, Chem.-Ztg. **25**. 279; C. **1901**. I. 957) haben Vff. untersucht, ob die Regelmäßigkeiten stereochemischer Natur, welche KLAGES bei den Ketonphosphorsäureverbb. festgestellt hatte, sich auch bei den Aldehyd-, event. Esterphosphorsäureverbb. wiederfinden würden, und in wieweit die unbedeutenden

Abweichungen, welche in der Zusammensetzung und Struktur zwischen den Ketonen, Aldehyden und Estern obwalten, eine entsprechende Abweichung in dem Verhalten bei ihrer Vereinigung mit der Phosphorsäure zeigen würden. Mit Orthophosphorsäure reagieren nicht die aliphatischen Aldehyde, die Ester aliphatischer Säuren, die Ester aromatischer Säuren mit Alkylen, welche gröfser als Methyl, sowie auch die Mehrzahl der Methylester. Krystallinische Phosphorsäureverbb. geben: Benzaldehyd, p-Toluylaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Methylbenzoat, p-Dimethylphtalat. p-Toluylaldehyd bildete auch mit Monomethylphosphorsäure eine Verb., die anderen genannten Körper dagegen nicht. Vff. knüpfen hieran theoretische Erörterungen, welche aber im Hinblick auf die Fortführung der Unterss. noch ergänzt werden sollen. (Chem.-Ztg. **25**. 1134—38. 18/12. 1901. Chem. Lab. der Hochschule zu Sofia.) Woy.

G. Oddo u. E. Mameli, *Über die Kolbe'sche Reaktion der Bildung von aromatischen Oxysäuren in Gegenwart indifferenter Lösungsmittel.* Es wurde die Einw. von Natrium und Kohlensäure auf Phenole in Ggw. von Lösungsmitteln bei deren Kp., Toluol, Ä., Amylalkohol, geprüft. Carbolsäure reagierte dabei gar nicht. o-Kresol gab etwa 5% Kresotinsäure, Guajakol keine Spur. Je mehr positive Gruppen das Phenol enthält um so besser erfolgt die Rk. in Lsg. *m-Xylenol* giebt 15% Oxyxylylsäure; Kreosol dagegen, in dem eine Methylgruppe des Xylenols durch Methoxyl ersetzt ist, giebt kaum 10% der Carbonsäure. *Thymol*, in welchem die Isopropylgruppe o-Stellung zum Hydroxyl einnimmt, giebt 50%; das isomere *Carvakrol*, bei dem die Methylgruppe o-ständig ist, giebt nur 15%. Ausgezeichnete, fast theoretische Ausbeuten liefern die beiden *Naphtole*, an den *Naphtolcarbonsäuren*. F. 185 und 156°. Negative Gruppen, namentlich NO_2, OH, CO_2H, verhindern den Eintritt von CO_2 in das Molekül in Lsgg. Es ist auch nicht möglich, Dicarbonsäuren auf diesem Wege zu erhalten, weil die erste Carboxylgruppe den Eintritt der zweiten verhindert. Nur *Phloroglucin* giebt trotz der in ihm enthaltenen Hydroxyle leicht *Phloroglucincarbonsäure*, $C_6H_3O_3 \cdot CO_2H$.

Es ergiebt sich, dafs diejenigen Carbonsäuren sich am leichtesten bilden, welche am leichtesten unter Abspaltung von CO_2 wieder zerfallen. Auch reagieren diese minder beständigen Oxysäuren leicht mit salpetriger S. unter Umwandlung in Isonitrosochinone und Abspaltung von CO_2. Da cyklische gesättigte Ketone wie Campher und Menthon leicht die Carbonsäuren geben, und da von den mehrwertigen Phenolen nur das Phloroglucin leicht Carbonsäuren bildet, welches gleichzeitig leicht die Trichlormethylenform annimmt, erschien es den Vff. möglich, dafs die mit CO_2 leicht reagierenden Phenole in einer Ketonform reagieren; also nach Formel II. statt nach Formel I., und dafs die Oxysäuren nicht Formeln vom Typus III., sondern solche vom Typus IV. besitzen.



Die Vff. prüften, ob die Ketonnatur der leicht mit CO_2 reagierenden Phenole sich auch in ihrem kryoskopischen Verhalten äufsere. Nach Auwers u. Paternò sind viele Hydroxylverbb. in Bzl. bei höheren Konzentrationen polymerisiert. Es wäre möglich, dafs die Phenole, die als Ketone reagieren, sich kryoskopisch normal verhalten, weil sie keine Hydroxyle enthalten. Die Bestimmungen des kryoskopischen Verhaltens von *o-Kresol*, *m-Xylenol*, *Thymol*, *Carvakrol*, *α-* u. *β-Naphtol*, *Kreosol* u. *Guajakol* in Bzl. u. anderen Lösungsmitteln ergaben keine vollständige Parallelität mit dem Verhalten gegen die Kolbe'sche Rk. in Lsgg. Es sollen die Verss. nach dieser

Richtung fortgesetzt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 240—48. [17/11.* 1901.].) BODLÄNDER.

Heinrich Seidel, *Über Derivate der Nitrophtalsäuren.* Veranlafst durch die Abhandlung von ONNERTZ über Phtalsäurederivate (S. 39) teilt der Vf. kurz folgendes mit: Die *α-* u. *β-Nitrophtalsäure* lassen sich durch verd. Schwefelsäure trennen; der Abbau ergab, dafs die *α*-S. *3-Nitrophtalsäure*, $C_6H_3(COOH)_2^{1,2}(NO_2)^3$, und die *β*-S. *4-Nitrophtalsäure*, $C_6H_3(COOH)_2^{1,2}(NO_2)^4$, ist. — Derivate der *α*-Säure: *Imid.* Gelblichweifse Nadeln aus Aceton; F. 216°. — Liefert bei der HOFMANN'schen Rk. *2-Amino-6-nitrobenzoësäure*, $C_6H_3(COOH)^1(NH_2)^2(NO_2)^6$; ockergelbe, sandigkrystallinische, schwach süfs schmeckende M.; F. 184°; sll. in W.; durch Abspaltung von CO_2 entstand *m-Nitranilin*, $C_6H_4(NH_2)^1(NO_2)^3$; durch vorsichtige Reduktion bildete sich *m-Phenylendiamincarbonsäure.* — *3-Aminophtalsäure*, $C_6H_3(NH_2)^3\cdot(COOH)_2^{1,2}$, aus der Nitrosäure mittels Schwefelammonium erhalten; gelbes, voluminöses Pulver, F. (nach langem Sintern) 226°; ll. in W., A.; die verd. Lsgg. fluorescieren grün. — Derivate der *β*-Säure: *Imid*, durch Erhitzen der S. in einem Ammoniakstrom bereitet; gelblich schimmernde Blättchen aus Aceton; F. 202°. — Giebt bei der Behandlung mit Alkalihypobromit zwei isomere Nitroaminobenzoësäuren: Hauptprod. ist die *m-Nitranilincarbonsäure*, $C_6H_3(NH_2)^2(NO_2)^4(COOH)^1$; orangegelb; F. 264°; schmeckt intensiv süfs; in W. fast unl. Dieselbe liefert bei vorsichtiger Reduktion m-Phenylendiamin-4-carbonsäure und ergiebt beim Diazotieren und Verkochen *Nitro-4-salicylsäure*, $C_6H_3(OH)^2(NO_2)^4(COOH)^1$, vom F. 235°. Durch Reduktion geht aus letzterer die *4-Aminosalicylsäure*, $C_6H_3(OH)^2(NH_2)^4(COOH)^1$, (F. 220° unter Zers.) hervor. — Die bei der HOFMANN'schen Rk. aus dem *β*-Imid in geringerer Menge entstehende S. ist die *p-Nitranilincarbonsäure*, $C_6H_3(NO_2)^4(NH_2)^1(COOH)^2$, vom F. 280°, welche sich auch beim Nitrieren von Acetylanthranilsäure und Verseifen des Prod. bildet. — Die Reduktion der *β*-Nitrophtalsäure wurde ebenfalls mit Schwefelammonium ausgeführt: *(β-)4-Aminophtalsäure.* Nadeln aus A., die beim Trocknen (unter Abgabe von Krystallalkohol?) stark zusammenschrumpfen und oberhalb 280° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4351—53. 28/12. [1/12.] 1901. Technolog. Gewerbemuseum Wien.) STELZNER.

Albert Hesse, *Über die Entwickelung des Jasminriechstoffs.* Vf. berichtet im Zusammenhang über die Studien, welche er über die Spezialverfahren der Grasser Industrie *(Enfleurage, Maceration, Extraktion und Destillation)* und über den Unterschied derselben angestellt hat. Über die zu diesem Zwecke vorgenommenen Experimentalunterss. ist im einzelnen bereits referiert worden (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1585; **34**. 291. 2916; C. **1900**. II. 98; **1901**. I. 629 u. II. 930). Das Ergebnis dieser Studien ist, dafs die Enfleurage allein geeignet ist, den Jasminriechstoff rationell zu gewinnen, weil dieses Verf. allein gestattet, die gröfseren, beim Weiterleben der Blüte ausgeatmeten Riechstoffmengen (ca. 1,784 ‰) aufzufangen, während nach den übrigen, das Leben der Blüte bald nach dem Abpflücken zerstörenden Verfahren nur die geringen (ca. 0,2 ‰), in der Blüte enthaltenen Riechstoffmengen gewonnen werden können. Andere zur Erklärung des Unterschiedes der Enfleurage von den übrigen Verff. aufgestellte Theorien sind unrichtig.

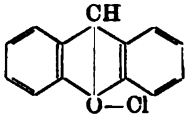
Die nach den verschiedenen Verff. aus der Jasminblüte gewonnenen Öle sind aber nicht nur in ihrer Quantität sehr verschieden, sondern unterscheiden sich auch in ihrer Zus. Die Ermittelung der Zus. nach genauen Methoden (vgl. HESSE l. c.) ergaben Aufschlüsse über die B. und *Veränderung des Riechstoffs in der Blüte*, sowie über das *Weiterleben der Blüte nach dem Abpflücken.* Über die beim Weiterleben der Blüte, bezüglich der Bestandteile des Jasminöls (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2611; C. **99**. II. 994) stattfindenden Rkk. ergab sich folgendes: Der Ge-

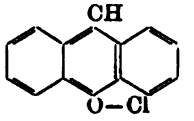
halt der Blüte an Benzylacetat, Benzylalkohol, Jasmon etc. wird bei der 24 Stunden dauernden Enfleurage bedeutend vermehrt, und aufserdem bilden sich Indol und Anthranilsäuremethylester, welche sich in der frisch gepflückten Blüte im freien Zustande nicht befinden, neu.

Die früheren Darlegungen des Vf.'s (l. c.) über das *Nichtvorkommen von freiem Anthranilsäuremethylester* in den frischen Jasminblüten, welches von E. ERDMANN bestritten worden war, wurden durch eigene Extraktionen von frischen Jasminblüten mit Ä., PAe. und A. nochmals bestätigt. (Chem. Ind. **25**. 1—6. 1/1. 1902. [25/11. 1901.] Leipzig. Lab. v. HEINE & Co.) HESSE.

James Walker, *Über Sauerstoffbasen.* Um die Stärke der Basizität des *Dimethylpyrons* u. *Tetramethylpyrons* zu bestimmen, wurde die Verseifung des Methylacetats unter dem Einfluſs einer Leg. der äquivalenten Mengen der Basen in 0,1 n. Salzsäure untersucht. Es ergab sich, daſs beide Basen etwa so stark sind wie Harnstoff. Es sind die salzsauren Salze der beiden Basen in 0,1 n. Leg. bei 35° zu etwa 90% hydrolysiert. In 0,4 n. Leg. beträgt die Hydrolyse bei 34° 74%. *Äthylenoxyd* ist keine starke Base. Es verdrängt nur solche Basen aus ihren salzsauren Salzen, die wie Thonerde, Eisenhydroxyd, Magnesia in W. wl. sind. *Propionitril* ist, wie der Vf. früher gezeigt hat, eine schwächere Base als Schwefelharnstoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4115—18. 28/12. 1901. Dundee.) BODLÄNDER.

R. Fosse, *Über die basischen Eigenschaften und die Tetravalenz des Sauerstoffs in der Xanthenreihe.* Nach den früheren Darlegungen des Vf.'s haben die Monohalogenderivate des Xanthens basische Eigenschaften. Auch die Xanthene zeigen diese Eigenschaften. Versetzt man eine essigsaure Lösung des *Dinaphtoxanthens* mit $PtCl_4$, so entsteht ein rotes, krystallinisches $PtCl_4$-Salz von der Formel $PtCl_4 + CH_2<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$. Also muſs auch das Dinaphtoxanthen als eine stickstofffreie Base angesehen werden. Die Monohalogenderivate der Xanthenreihe sind gewissermaſsen die Hypochlorite dieser Base. Vf. nimmt für diese Verbb. die Formel I.,

I. 

II. 

nicht mehr die Formel II. an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1218—20. [23/12.* 1901.].) HESSE.

E. Strohbach, *Über Xanthone aus 2,3-Oxynaphtoësäure und über die Vorgänge bei der Bildung von Xanthonen.* Von den zahlreichen Bildungsweisen der Xanthone haben nur zwei Bedeutung für den Ausbau der Xanthonreihe gewonnen, nämlich die trockene Dest. der Orthooxycarbonsäurearylester (Methode von SEIFERT, J. pr. Chem. [2] **31**. 478, und GRAEBE, LIEBIG's Ann. **254**. 266) und das Erhitzen der Orthooxycarbonsäuren mit Essigsäureanhydrid (Methode von PERKIN). SEIFERT nahm zur Erklärung seiner Rkk.:

$$1.\ 2C_6H_4<^{OH}_{CO\cdot OC_6H_5} = C_6H_4<^{O\cdot OC}_{CO\cdot O}>C_6H_4 + 2C_6H_5OH$$

$$2.\ C_6H_4<^{O\cdot OC}_{CO\cdot O}>C_6H_4 = C_6H_4<^{O\ \ -}_{CO}>C_6H_4 + CO_2$$

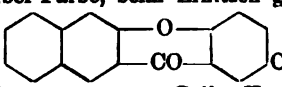
an, daſs Phenol abgespalten werde, und sich Salicylid bilde, das seinerseits unter CO_2-Abspaltung und Umlagerung in Xanthon übergehe. GRAEBE dagegen schloſs aus der B. von 2. Methylxanthon aus Salicylsäure-p-kresylester, daſs das Phenol an der Rk. teilnehme, und formulierte folgendermaſsen:

1. $C_6H_4<^{OH}_{CO\cdot OC_6H_5} = C_6H_4<^{OC_6H_5}_{COOH} = C_6H_4<^{O}_{CO}>C_6H_4 + H_2O$

2. $C_6H_4<^{OH}_{CO_2C_6H_5} + H_2O = 2C_6H_5OH + CO_2$

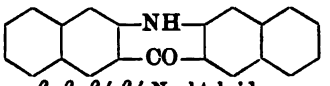
Diese letztere Erklärung wurde seither allgemein angenommen. Vf. hat nun neuerdings eine Abweichung von dieser Theorie gefunden, indem er aus dem Phenylester der β-Oxynaphtoësäure statt des nach der GRAEBE'schen Ansicht zu erwarten gewesenen γ-Phenonaphtoxanthons das γ-Dinaphtoxanthon erhielt. Dagegen steht dessen B. mit der SEIFERT'schen Anschauung in völligem Einklange. Der Vf. kommt daher, auch an der Hand früherer Litteraturangaben zu der Ansicht, daſs die Xanthonsynthese nicht immer nach der GRAEBE'schen, sondern in besonderen Fällen auch nach der SEIFERT'schen Annahme vor sich geht, und zwar erfolgt die Xanthonbildung 1. nach SEIFERT bei allen Phenolestern nicht substituierter o-Oxycarbonsäuren der Benzol- und Naphtalinreihe, welche im Phenolrest ebenfalls nicht substituiert sind, 2. nach GRAEBE, bei o-Oxycarbonsäurreestern, welche entweder im Carbonsäurerest oder im Phenolrest oder in beiden substituiert sind. Ausnahmen von letzterer Annahme machen die B. von 4,5-Dimethylxanthon aus Orthohomosalicylester und diejenige von Xanthon aus Gaultheriasalol. Schlieſslich giebt Vf. noch ein Hilfsmittel, die Konstitution eines zu erwartenden Xanthons vorherzusagen.

Experimenteller Teil. Die zu seinen Verss. verwendete technische *β-Oxynaphtoësäure* reinigte Vf. durch Lösen in Na_2CO_3-Lsg., Neutralisieren der klaren Lsg. mit HCl und Kochen der filtrierten neutralen Lsg. mit Tierkohle. Schlieſslich wurde die S. mit HCl rein weiſs ausgefällt. F. 214°. — *β-Oxynaphtoësäurephenylester*, $C_{10}H_6<^{OH}_{CO\cdot O\cdot C_6H_5}$, entsteht durch Erhitzen der Komponenten mit Phosphoroxychlorid auf 130°. Blätterförmige Krystalle aus verd. A., F. 128—129°; sll. in h. A., Aceton, Essigäther, Chlf., Bzl., Toluol, Ä. und Eg.; swl. in Lg.; unl. in W. Durch Kochen mit wss. Alkalien wird er nur unvollständig verseift. Kp_{100}. 257 bis 261°. — Acetylverb., $C_{10}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)CO\cdot O\cdot C_6H_5$, Krystalle aus Essigäther; F. 186,5°; ll. in organischen Lösungsmitteln. Gegen verd. Alkalien ist sie beständig, durch alkoh. Kali wird sie verseift. — *γ-Dinaphtoxanthon*, $C_{10}H_6<^{O}_{CO}>C_{10}H_6$, bildet sich beim 10½-stündigen Erhitzen von β-Oxynaphtoësäure zum Sieden. Das Reaktionsprod. wird, nachdem es mehrere Male mit verd. Natronlauge ausgezogen wurde, abdestilliert. Gelbe Nädelchen aus Eg.; F. 240—241°; wl. in A.; ll. in Eg. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert nicht, beim Erwärmen tritt grüne Fluoreszenz ein, jedoch findet dann bereits Sulfurierung statt.

Zur Prüfung der GRAEBE'schen Bildungstheorie in der Naphtalinreihe wurde der *β-Oxynaphtoësäureparakresylester*, $C_{10}H_6(OH)CO\cdot OC_6H_4\cdot CH_3$, untersucht. Derselbe bildet sich aus S. und Parakresol. Hellgelbe Nädelchen aus Eg.; F. 90—90,5°; ll. in Ä., A., Aceton etc.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, beim Erhitzen gelbgrüne Fluoreszenz. — *2-Methyl-γ-phenonaphtoxanthon*,  , wird nach derselben Arbeitsweise wie γ-Dinaphtoxanthon gewonnen. Gelbe Kryställchen aus Eg.; F. 158—159°; l. mit blaugrüner Fluoreszenz in Methylalkohol, A. etc. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4136—46. 28/12. [4/12.] 1901. Dresden. Färberei-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖNIGSBERGER.

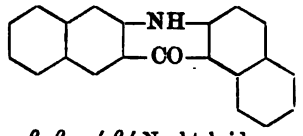
E. Strohbach, *Über Naphtakridone und Naphtakridine.* Gelegentlich der Einw. von kons. NH_3 auf β-Oxynaphtoësäure (F. 216°) erhielt MÖHLAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3096) ein Naphtakridon, dem er Konstitution I. zuschrieb. Vf. hat nun

versucht, die Verb. auf einem anderen Wege darzustellen, und erreichte dies durch 42-stündiges Schmelzen von β-Oxynaphtoësäure mit β-Naphtylamin auf 260—280°.

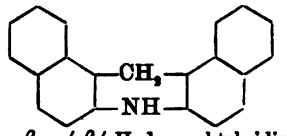
I. 

β_1-β_2-β_1'-β_2'-Naphtakridon.

Daneben wurden β-Oxynaphtoësäurenaphtalid und β-β'-Dinaphtylamin erhalten. Reduktion des MÖHLAU'schen Naphtakridons mit Zn-Staub und Vergleich des gebildeten Naphtakridins mit der von REED (J. pr. Chem. [2] **34**. 160) aus Methylal und β-Naphtylamin dargestellten und als β-Naphtakridin bezeichneten Verb. ergab völlige Verschiedenheit der beiden Verbb. Vf. legt nun auf Grund der Bildungsweisen der Prodd. und der Eigenschaften von β-Naphtalinderivaten, in der freien α-Stellung am leichtesten substituierbar zu sein, seiner Verb. Formel II., der REED'schen Formel III. bei.

II. 

β_1-β_2-α_1'-β_1'-Naphtakridon.

III. 

α_1-β_1-α_1'-β_1'-Hydronaphtakridin.

Vf. schlägt als Bezeichnungsweise für die REED'sche Verb. „α-Naphtakridin", für seine Verb. „β-Naphtakridin" u. für das bis jetzt noch unbekannte β_1-β_2-β_1'-β_2'-Derivat „γ-Naphtakridin" vor, in Übereinstimmung mit der von v. KOSTANECKI eingeführten Nomenklatur der Dinaphtoxanthone. Das β-Naphtakridon zeigt mehr Ähnlichkeit mit dem Akridon, als dem Phenonaphtakridon, so in seinem Verhalten bei der Zn-Staubdest. u. in der Reaktionsfähigkeit gegen Jodalkyl. Das β-Naphtakridon giebt auch mit alkoh. Kali eine in Lsg. stark gelbgrün fluorescierende Alkaliverb.

Experimenteller Teil. Darst. des *β-Naphtakridons*, $C_{21}H_{13}ON$. Man erhitzt ein Gemenge von β-Oxynaphtoësäure und β-Naphtylamin 42 Stdn. auf 260—280°. Nach dem Erkalten wird das Akridon durch Auskochen mit Bzl., Eg., A. und Ä. von den Begleitkörpern getrennt. Gereinigt wird es durch Lösen in alkoh. Kali, Ausfällen mit CO_2 u. Krystallisieren aus Pyridin. Gelbglänzende Nadeln aus Pyridin und W. F. über 300°. Als Nebenprod. entsteht in erheblicher Menge nur β_1-β_1'-Dinaphtylamin, dagegen entsteht bei Zusatz von $POCl_3$ β-Oxynaphtoësäurenaphtalid neben geringen Mengen von β-Naphtylamidonaphtoësäure.

Beim einfachen Verschm. von β-Oxynaphtoësäure mit β-Naphtylamin auf 220 bis 230°, Extraktion der Schmelze mit Natronlauge und nachher mit Ä. wurde *β_1-β_1'-Dinaphtylamin*, $C_{20}H_{15}N$ (farblose Krystalle aus Aceton, F. 170,5°), erhalten. Der in Ä. unl. Teil lieferte bei Behandlung mit Pyridin β-Naphtakridon. Die alkal. Lsg. enthält Spuren von *β-Oxynaphtoësäurenaphtalid*, F. 243—244°.

Durch Schmelzen von β-Oxynaphtoësäure mit β-Naphtylamin unter Zusatz von $POCl_3$ bei 210—220°, Ausziehen der Schmelze mit Natronlauge und Fällen des alkal. Auszugs mit HCl wird *β-Oxynaphtoësäurenaphtalid*, $C_{31}H_{19}O_2N$, erhalten. Durch Sodalsg. wird es von sauren Beimengungen befreit. Glänzende Blättchen aus Pyridin + W., F. 243—244°. Ll. in Aceton, Eg. und Essigäther, unl. in Bzl., Ä., swl. in A., Chlf. u. CS_2, unl. in verd. Alkalien. Beim Kochen geht es in Lsg. und fällt durch SS. wieder aus. In alkoh. Kali löst es sich mit grüner Fluoreszenz; schwer verseifbar. Aus der Sodalsg. erhält man durch partielle Fällung mit sehr verd. HCl eine hochgelb gefärbte Verb., *β-Naphtylamido-β-naphtoësäure*. Nadeln aus A., F. 222—225°. Beim Erhitzen auf 255° geht sie in Naphtakridon über. — Die Reindarst. des β-Oxynaphtoësäurenaphtalids erfolgte durch Einw. von β-Naphtyl-

amin auf *β-Oxynaphtoësäuremethylester*, $C_{10}H_6(OH)COOCH_3$, bei Ggw. von $POCl_3$ bei 180—200°. Der Ester wird durch Einleiten von HCl-Gas in die methylalkoh. Lsg. der S. gewonnen. Spießige Nadeln aus Methylalkohol, F. 68—69,5° [GRADENWITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2623) fand 76°], Kp_{100}. 205—207°.

Derivate des *β*-Naphtakridons. *N-Äthyl-β-naphtakridon*, $C_{23}H_{17}ON$, entsteht durch Einw. von Jodäthyl auf die K-Verb. des Naphtakridons bei 130—150° unter Druck. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 204,5—205°. Ll. in A., Ä., Aceton, Eg. und Bzl., schwerer in Lg. mit grüner Fluoreszenz. L. in konz. H_2SO_4 mit rotoranger Farbe, ohne Fluoreszenz; gelindes Erwärmen erzeugt Fluoreszenz. — Durch Einw. von konz. HJ bei Abwesenheit oder Anwesenheit von P bei 100 oder 180° entsteht das Jodhydrat des *ms-Jod-β-naphtakridins*, $C_{10}H_6<\overset{N(HJ)}{CJ}>C_{10}H_6$; rotorange Krystalle; an der Luft und am Lichte zersetzlich; in keinem Lösungsmittel unzersetzt l. Beim Erhitzen auf 180—190° geht es in Naphtakridon über. — *β-Naphtakridin*, $C_{21}H_{13}N$, bildet sich aus dem Akridon bei der Zn-Staubdest. unter Anwendung eines die Rk. beschleunigenden H-Stroms. Das Destillat wurde mit Bzl. extrahiert u. mit Pikrinsäure gefällt, die Pikrinsäureverb. des Akridins in Pyridin gel., mit NaOH zers. Gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 205,5—206°. Wl. in A., Aceton, Ä., unl. in Wasser. W. Lagg. fluoreszieren gelbgrün. — Aus der benzolischen Mutterlauge des Naphtakridinpikrats erhält man durch Ligroinzusatz das Pikrat des *β-β'*-Dinaphtylamins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4146—58. 28/12. [4/12.] 1901. Dresden. Färbereitechn. Lab. der techn. Hochschule.) HÖNIGSBERGER.

E. Strohbach, *Über die 2-Chlor-3-naphtoësäure*. Gelegentlich der Dest. von *β*-Oxynaphtoësäure mit PCl_5 ist es dem Vf. gelungen, das überdestillierende gelbliche Öl zu reinigen und als 2-Chlor-3-naphtoësäurechlorid zu identifizieren. Die durch Verseifung desselben hergestellte Chlornaphtoësäure wurde im Einklang mit der MÖHLAU'schen Auffassung der Konstitution der *β*-Oxynaphtoësäure und ihrer Derivate als Abkömmlinge eines Ketodihydronaphtalins farblos erhalten. Das Cl-Atom dieser Chlornaphtoësäure ist schwer substituierbar, z. B. konnte durch Einw. von KCN des Nitril der 2,3-Naphtalsäure nicht erhalten werden, ebensowenig gelang dies beim Äthylester. Versuche zur Darst. von Picylenketon, bezw. Picenchinon durch Anwendung der FITTIG'schen Synthese auf den Ester schlugen ebenfalls fehl. Der Äthylester ist trotz sorgfältiger Reinigung nicht frei von 2-Chlor-3-naphtoësäuretrichlorid zu erhalten, weshalb er die DOEBNER'sche Malachitgrünrk. gab. Vf. hat auch die Ester der 1-Chlor-2-naphtoësäure und o-Chlorbenzoësäure auf ihre Fähigkeit, die Malachitgrünrk. zu geben, untersucht, jedoch mit negativem Erfolg.

Experimenteller Teil. Zur Darstellung des *2-Chlor-3-naphtoësäurechlorids*, $C_{10}H_6Cl\cdot COCl$, wurden *β*-Oxynaphtoësäure mit PCl_5 (3 Mol.) auf 100° erhitzt, das Prod. abdestilliert und im Vakuum fraktioniert. Silberglänzende Nadeln; F. 56,5°; Kp_{100}. 248°; von würzigem Geruch. Durch h. W. wird es rasch verseift zu *2-Chlor-3-naphtoësäure*, $C_{10}H_6Cl\cdot COOH$; schneeweiße Krystalle aus Methylalkohol. F. 216,5°. — Äthylester, $C_{13}H_{11}O_2Cl$. Blätterige, weiße Aggregate aus Methylalkohol; F. 50°. Kp_{100}. 218—222°. — *2-Chlor-3-naphtoësäureamid*, $C_{10}H_6Cl\cdot CONH_2$, aus dem Chlorid und konz. NH_3 in der Kälte. Weiße Nadeln aus Eg. F. 236—237°. Wl. in A., Aceton, swl. in Ä. und Lg. — *1-Chlor-2-naphtoësäurechlorid*, $C_{10}H_6(Cl)COCl$. Es entsteht nach derselben Methode, wie 2-Chlor-3-naphtoësäurechlorid (jedoch in nicht ganz reinem Zustand). Büschelförmige Nadeln aus Ä., ohne einheitlichen F. Kp_{100}. 226°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4158—62. 28/12. [4/12.] 1901. Dresden. Färbereitechn. Lab. d. techn. Hochschule.) HÖNIGSBERGER.

E. Strohbach, *Über die Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf die Methy-*

lendi-β-oxynaphtoësäure. Vf. hat gefunden, daſs bei der Einw. von Diazoniumchlorid auf obige S. Elimination der bindenden Methylengruppe unter B. von Benzolazo-β-oxynaphtoësäure eintritt, ebenso wie MÖHLAU u. STROHBACH dies für β-Dinaphtolmethan (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 804; C. **1900**. I. 863) nachgewiesen haben. Salpetrige Säure reagiert wegen der Unlöslichkeit der Methylendi-β-oxynaphtoësäure nicht mit dieser.

Experimenteller Teil. Die Darstellung der Methylendi-β-oxynaphtoësäure, $CH_2[C_{10}H_5(OH)CO_2H]_2$, erfolgte in der Weise, daſs eine auf 90—100° erwärmte Lsg. von β-Oxynaphtoësäure in Eg. unter kräftigem Rühren mit einer Lsg. von Formaldehyd in Eg. und konz. H_2SO_4 in dünnem Strahle versetzt wird. Dadurch wird die nach dem Verfahren von HOSAEUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3213) unter stürmischer Blasenbildung verlaufende Reaktion gemäſsigt. Das Rohprodukt wird zur Reinigung mit Eg. und dann mit W. mehrere Male ausgekocht. F. 300°. Unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Basisches Na-Salz, $C_{23}H_{12}O_6Na_4$, gelblichweiſse Nadeln aus verd. A. — Die Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf die Säure verläuft nach der Gleichung:

$$CH_2[C_{10}H_5(OH)COOH]_2 + 2C_6H_5N_2OH =$$
$$CH_2O + H_2O + 2C_{10}H_5(COOH)\leqslant^{N_2H\cdot C_6H_5}_{O}$$

und wurde durch Vereinigung der in alkal. Lsg. befindlichen S. mit der Diazolsg. bei 10° ausgeführt. Nach ¼stündigem Rühren wurde HCl zugesetzt und abgesaugt. Die entstehende *Benzolazo-β-oxynaphtoësäure* erwies sich identisch mit der von V. KOSTANECKI dargestellten. F. 232°. Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Eg. ergab Werte, die mit der Formel $C_{17}H_{12}N_2O_3$ gut übereinstimmten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4162—65. 28/12. [4/12.] 1901. Dresden. Färbereitechn. Lab. d. techn. Hochschule.) HÖNIGSBERGER.

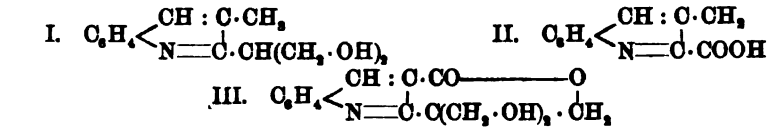
Wilhelm Koenigs, *Über Kondensationen von Formaldehyd mit Verbindungen der Chinolin- und Pyridinreihe.* Bei der Einw. von Formaldehyd auf Chinaldin u. α-Pikolin erhielt LADENBURG die Alkine $C_9H_6N\cdot$, bezw. $C_5H_4N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$; der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 223; C. **99**. I. 624; vgl. auch METHNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2689; C. **94**. II. 950) beobachtete dann, daſs im Chinaldin alle drei H-Atome der Methylgruppe u. in ω-Benzylchinaldin, $C_9H_6N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, beide H-Atome der dem Chinolinring benachbarten Methylengruppe durch Methylol, $\cdot CH_2\cdot OH$, ersetzbar sind (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3599; C. **1900**. I. 300). Im γ-Methylchinolin (Lepidin), in welchem eine der beiden β-Stellen des Pyridinrings durch den Benzolkern substituiert ist, sind nur zwei H-Atome der Methylgruppe durch Methylol ersetzbar (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2364; C. **98**. II. 1136), und ebenso ist beim Benzyllepidin die Zahl der reaktionsfähigen H-Atome der γ-Methylgruppe um 1 kleiner als beim α-Derivat. — Um zu prüfen, ob auch in der α-Reihe eine analoge Verminderung der substituierbaren H-Atome eintritt, wenn in der β-Stellung ein Substituent haftet, wurden (vergl. die drei folgenden Referate) β-Methylchinaldin und β-Methyl-α-äthylchinaldin mit Formaldehyd kondensiert: erstere Base gab ein Dimethylol-, letztere nur ein Monomethylolderivat. Während die β-ständige Methylgruppe demnach auch in diesen Fällen hemmend wirkt, erleichtert im Gegensatz hierzu eine β-ständige Carboxylgruppe die Substitution der H-Atome: In der Chinaldin-β-carbonsäure u. der Homonikotinsäure (γ-Methylpyridin-β-carbonsäure) konnten alle drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch $CH_2\cdot OH$ ersetzt werden. — Die Besetzung auch der zweiten β-Stellung scheint, wie die Verss. mit *ms*-Methyl- und *ms*-Äthylakridin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3607; C. **1900**. I. 301) zeigten, nicht mehr von Einfluſs zu sein. — Während die B. quaternärer Ammonium-

verbb. der Benzolreihe nur verhindert wird durch Besetzung beider o-Stellen zur NH_2-Gruppe (E. Fischer, Windaus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 345. 1967; C. **1900**. I. 541; II. 323) durch Methyl oder Brom, genügt demnach in der Pyridin- und Chinolinreihe schon der Eintritt eines Alkyls in die o-Stellung, um die Anlagerung eines dritten Moleküls Formaldehyd unmöglich zu machen. — Wie bereits beim β-Pikolin bekannt ist, reagiert die Methylgruppe in der β-Stellung des Pyridinkerns nicht mit Aldehyden; aber auch das β-Methylchinolin trat mit Formaldehyd, Chloral oder Benzaldehyd nicht in Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4322—26. 28/11. [11/12.] 1901. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) Stelzner.

Wilhelm Koenigs u. Eduard Bischkopff, *Über die Kondensation von Formaldehyd mit α-Äthylchinolin und mit α-Äthyl-β-methylchinolin.* Verss., das *α-Äthylchinolin*, $C_9H_6N \cdot C_2H_5$, durch Dest. der leicht zugänglichen α-Chinolylpropionsäure, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, mit Kalk, durch Reduktion von Chinaldinalkin, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, mit HJ + P oder durch Überführung von α-Chinolylacetaldehyd in das Chlorid und Reduktion des letzteren zu erhalten, gaben kein befriedigendes Resultat; die Dest. der α-Äthylcinchoninsäure mit Natronkalk aus flachen Kupferretorten führte zwar zum Ziel, doch wurden aus 70 g Brenztraubensäure mit Propionaldehyd u. Anilin nur 8 g der reinen S. erhalten. — Bei 48stündigem Erhitzen von 1 g α-Äthylchinolin mit 6 ccm 40%ig. Formaldehydlsg. im Rohr auf 100° entstand das *Dimethylol-α-äthylchinolin*, $C_9H_6N \cdot C(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot CH_3$. Nädelchen aus hochsd. Lg.; F. 95—96°; ll., außer in Lg. — Chlorhydrat, $C_{13}H_{15}O_2N \cdot HCl$. Nädelchen aus alkoh. Salzsäure; F. 178—179°; ll. in W. — Au-Salz. Hellgelbe, harzige, wl. Körnchen. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Grauweiße Flocken. — *Methylol-α-äthyl-β-methylchinolin*, $CH_3 \cdot C_9H_5N \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_3$, bildete sich durch 24stündiges Erhitzen von 5 g *α-Äthyl-β-methylchinolin*, $CH_3 \cdot C_9H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_3$ [aus Anilin und Propionaldehyd mit Salzsäure (Doebner, v. Miller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1714) dargestellt; Prismen aus Ä.; F. 56°. — Pikrat. Goldgelbe Nadeln aus A.; F. 193°] mit 20 g 40%ig. Formaldehydlsg. im Wasserbade und wurde über das Jodkadmiumdoppelsalz (gelbliche, federartig gruppierte Krystalle; F. 157—160° unter Zers.) gereinigt. Krystalle aus W.; F. 87—88°; schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Pt-Doppelsalz, $(C_{13}H_{15}ON)_2H_2PtCl_6$. Rotgelbe Nadeln aus verd. Salzsäure; F. 200 bis 205° unter Zers.; wl. in k. W. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Zll. Krystalle. — Au-Salz. Hellgelbe Nadeln. — Das *β-Methylchinolin*, $C_9H_6N \cdot CH_3$, ließ sich in befriedigender Ausbeute durch 20stündiges Stehenlassen von o-Aminobenzaldehyd mit Propionaldehyd in 1%ig. Kalilauge gewinnen; bei 10stündigem Erhitzen mit 40%ig. Formaldehyd auf 130°, 18stündigem Erhitzen mit Chloral auf 100° und 10stündigem Erhitzen mit Benzaldehyd + $ZnCl_2$ auf 200° blieb die Base im wesentlichen unverändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4327—30. 28/12. [11/12.] 1901. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) Stelzner.

Wilhelm Koenigs und Ferdinand Stockhausen, *Über Kondensation von β-Methylchinaldin und von Chinaldin-β-carbonsäure mit Formaldehyd.* Die Ausgangsmaterialien konnten nach dem Verf. von Friedländer u. Eliasberg (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1754), bezw. Friedländer und Gohring (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1836) aus o-Aminobenzaldehyd mit Äthylmethylketon, resp. Acetessigester in Ggw. von verd. Alkali leicht dargestellt werden. — Durch 45-stündiges Erhitzen von 2 g der Base (F. 64°) mit 10 ccm 40%iger Formaldehydlsg. auf 100 g entstanden 2,1 g *Dimethylol-β-methylchinaldin* (I.); wasserhelle Nadeln oder weiße Blättchen mit 1 H_2O aus W., die lufttrocken bei 85—86°, wasserfrei bei 106—108° schm. und sich bei stärkerem Erhitzen unter Entw. von Formaldehyd zers.; ll. in h. W., Bzl., A., Chlf., Essigester; wl. in Ä., Lg. — Pt-Salz, $(C_{13}H_{15}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Nädelchen; schm.

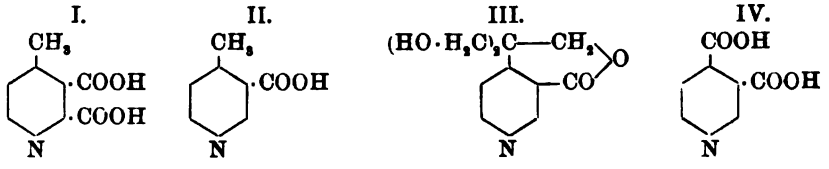
gegen 193° unter Zers.; wl. in k. W., A. — Chlorhydrat. Nädelchen; F. 200—201° unter Zers.; sll. in W., viel schwerer in Sprit; unl. in Ä. — Au-Salz. Gelbe Nadeln; F. 145°. — $CdCl_2$-Doppelsalz. Nädelchen; F. 207—209° unter Zers. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nädelchen; F. 136°. — Pikrat. Gelbe, seidenglänzende Nadeln; F. 170°. — Von Salpetersäure der D. 1,4 wird die Base zur *β-Methylchinaldinsäure* (II.) vom F. 144° (DOEBNER, v. MILLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1640) oxydiert. — Die Chinaldin-β-carbonsäure (1,7 g) ergab durch 96-stündiges Erhitzen mit 40%ig. Formaldehydlsg. (17 ccm) im Rohr auf 100° zu etwa 55% der verwendeten S. das *Lakton der Trimethylolchinaldin-β-carbonsäure* (III.); letzteres entstand auch durch



60-stündiges Erhitzen von 1 g Chinaldin-β-carbonsäureäthylester (Krystalle aus verd. A.; F. 71°) mit 10 ccm 40%iger Formaldehydlsg. in reichlicher Menge. Glänzende Nadeln mit $1H_2O$ aus W.; F. 167—168° der bei 95° wasserfrei gewordenen Substanz. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{13}O_4N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Rote Nadeln, Tafeln oder Blättchen aus stark verd. Salzsäure, die sich von 180° ab dunkler färben, bei 210—214° stark sintern und bei 216—217° unter Gasentw. schm. — Au-Salz. Goldgelbe, dünne Nadeln aus verd. Salzsäure; sintert oberhalb 200°, schm. bei 209—210° unter Gasentw. — Chlorhydrat. Verfilzte Nadeln aus wenig W.; lange Nadeln aus A. + Ä.; F. 189—191° unter Zers.; ll. in h. Sprit. — Pikrat. Gelbe, zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus kons. wss. Lsg.; F. 142—143° nach vorhergehendem, starkem Sintern und Erweichen. — Die wss. Lsg. des Laktons reagiert neutral gegen Lakmus; aus sd. Sodalsg. krystallisiert das Lakton unverändert wieder aus, in Natronlauge oder Barytwasser l. es sich dagegen unter B. von *Trimethylolchinaldin-β-carbonsäure*. Diese selbst oder eines ihrer Salze zu isolieren, gelang nicht; bei längerem Einleiten von CO_2 in die Lsgg. fiel das Lakton wieder aus. — Von salzsaurer Phloroglucin- oder essigsaurer Phenylhydrazinlsg. wird aus dem Lakton kein Formaldehyd abgespalten. — Die Oxydation mit Salpetersäure führte zur *Akridinsäure*, $C_9H_5N\cdot(COOH)_2^{\alpha,\beta}$, von GRAEBE und CARO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 100), welche bei 125—130° unter Abspaltung von CO_2 in die *Chinolin-β-carbonsäure*, $C_9H_6N\cdot COOH$, vom F. 272° (RIEDEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1614) überging. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4330—36. 28/12. [11/12.] 1901. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.)

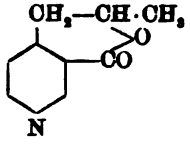
STELZNER.

Wilhelm Koenigs, *Über Kondensationsprodukte der Homonikotinsäure (γ-Methylnikotinsäure) mit Formaldehyd und mit Acetaldehyd.* Die als Ausgangsmaterial dienende *Lepidinsäure* (I.) wurde teils nach dem Verf. von BESTHORN u. BYVANCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 796; C. **98**. I. 1130), teils durch Oxydation von Lepidin mit Permanganat gewonnen. Durch längeres Kochen mit Eg. (HOOGEWERFF, VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**. 21) ging sie unter Verlust von CO_2 in *Homonikotinsäure (γ-Methylnikotinsäure*; II.) über. 3 g der letzteren wurden mit 12 ccm 40%iger Formaldehydlsg. im Rohr 48 Stdn. auf 100° erhitzt und das entstandene *Lakton der Trimethylolhomonikotinsäure* (III.) über das Pikrat gereinigt. Ausbeute:

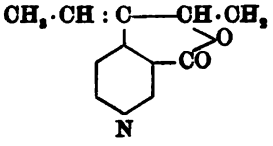


50% der angewandten Homonikotinsäure. Sternförmig gruppierte Nadeln aus Essigester; F. 148°; ll. in W., AA., Aceton, schwerer in Essigester; wl. in Chlf.; swl. in Ä., Bzl. — Chlorhydrat. Krystallinisch; sll. in W. — Au-Salz. Gelbe, flache Nadeln oder Tafeln; ll. in Salzsäure. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{11}O_4N)_2H_2PtCl_6$. Orangerote, dicke, vierseitige Täfelchen; schm. unter Zers. gegen 230°. — Pikrat. Hellgelbe, sternförmig gruppierte, meist gekrümmte Nädelchen oder citronengelbe Schüppchen; F. gegen 204° unter Zers. — Acetylverb., $C_{12}H_{13}O_5N$. Prismen aus Essigester oder Bzl.; F. 153—154°; unzers. flüchtig; l. in h. W. — Durch 2—3-stünd. Erwärmen mit 20%iger Natronlauge l. sich das Lakton unter B. eines amorphen, in A. lösl. Na-Salzes, von Soda-Permanganat, CrO_3 + Schwefelsäure, Silberoxyd + W., am glattesten von Salpetersäure der D. 1,4 wird es zu *Cinchomeronsäure* (IV.) oxydiert. — Mit Acetaldehyd oder Paraldehyd kondensiert sich die Homonikotinsäure schwerer als mit Formaldehyd; es entstehen zwei verschiedene Laktone, welche durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Pikrate in W., A. oder Essigester von einander getrennt werden können. — Je 1 g S., Paraldehyd und W. wurden 10 Stdn. miteinander auf 140—150° erhitzt, der gelbliche Rohrinhalt zur Trockne verdampft, der Rückstand mit k. Essigester ausgezogen und ungelöst bleibende Homonikotinsäure abfiltriert. Der bräunlichen, fluoreszierenden Essigesterlsg. wurden die Basen durch verdünnte Schwefelsäure entzogen, die saure Lsg. mit Dicarbonat gefällt, das sich ausscheidende Öl mit Essigester ausgeschüttelt, die Lsg. verdampft, der Rückstand mit W. extrahiert u. das h. Filtrat mit 1%iger Pikrinsäurelsg. vermischt. Der sich bildende Nd. schm. bei 175°, nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und Essigsäure bei 186°. Aus den Mutterlaugen läßt sich ein zunächst bei 140°, nach dem Umkrystallisieren aus Sprit bei 143—144° schm. Pikrat isolieren. Durch Zerlegen des letzteren mit Salzsäure erhält man ein ll. Chlorhydrat, das aus konz. alkoh. Lsg. durch Ä. in gelblichen Nädelchen gefällt wird. — Pt-Salz, $(C_9H_9ON_2)_2H_2PtCl_6$. Rotgelbe Warzen, die sich gegen 240° dunkel färben, aber bei 278° noch nicht schm. — Die Zus. dieses Salzes weist auf das Vorliegen eines Verb. $C_9H_9O_2N$, des *Laktons der Äthylolhomonikotinsäure* (V.), hin. In krystallisierter Form war dieselbe nicht erhältlich. — Aus dem hochschm. Pikrat ergab sich analog ein Pt-Salz (gelbe, rote Krystallwärzchen; F. 238° unter Zers.) der Zus. $(C_{11}H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6$. — Die letzterem zu Grunde liegende Base $C_{11}H_{11}O_2N$ kann so entstanden sein, daß 2 Mol. Acetaldehyd sich mit der γ-Methylgruppe der Homonikotinsäure in der Art kondensiert haben, daß das erste aldolartig angelagert, das zweite unter Abspaltung von W. aufgenommen wurde. Es müßte demnach das Lakton VI. gebildet worden sein. Andererseits ist die B. einer Verb. $C_{11}H_{11}O_2N$ auch so denkbar, daß aus dem Paraldehyd zunächst Crotonaldehyd entsteht, u. dieser dann mit der Homonikotinsäure unter B.

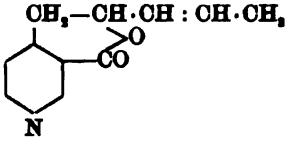
V.



VI.

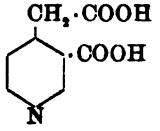


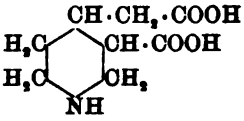
VII.

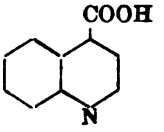


des *Crotonylolhomonikotinsäurelaktons* (VII.) reagiert. Letztere Auffassung ist wahrscheinlich die richtigere, denn nach Versa. von LADENBURG führt die Kondensation von Paraldehyd mit α-Pikolin erst bei 250—260° unter Abspaltung von W. zum Allylpyridin, während die Umwandlung von Paraldehyd in Crotonaldehyd, wie bekannt, weit leichter zu bewirken ist. — Das Crotonylolhomonikotinsäurelakton war ebensowenig wie Verb. V. krystallisiert zu erhalten; es ist in W. zwl.; die Essigesterlsg. fluoresziert blau. — $CdCl_2$-Doppelsalz. Gelbliche Nadeln; F. 230—231° unter Dunkelrotfärbung; sll. in W., verd. Salzsäure. — Versa., die Verbb. V. und

VII. in die noch unbekannte Pyridin-γ-essig-β-carbonsäure (VIII.), welche vermutlich der Cincholoiponsäure (IX.) zu Grunde liegt, überzuführen, schlugen fehl. — Als

VIII. 

IX. 

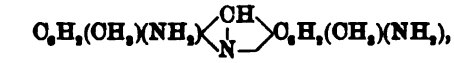
X. 

die Verb. V. mit Natronlauge aufgespalten und mit Hypobromit oxydiert wurde, bildete sich nur wenig Tetrabromkohlenstoff, während das Hauptprod. *Cinchoninsäure* (X.) war; ganz ähnlich verlief die Einw. alkal. Jodlsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4336—42. 28/12. [11/12.] 1901. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.)

STELZNER.

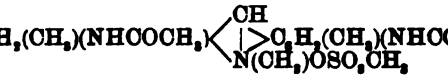
F. Ullmann und **A. Marié**, *Über Diaminoakridiniumverbindungen.* ULLMANN und NAEF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2470; C. **1900**. I. 980) haben durch Einw. von Dimethylsulfat auf 2'-Methyl-3'-amino-1,2-naphtakridin den ersten Farbstoff der Akridiniumreihe dargestellt. Die Vff. haben nun Diaminoakridine in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen. Es wurden das 2,7-Dimethyl-3,6-diaminoakridin (Akridingelb) und das 3,6-Tetramethyldiaminoakridin (Akridinorange) durch Einw. von Dimethylsulfat in Akridiniumverbb. übergeführt. Durch Einw. von Halogenalkylen auf die Base des Akridingelbs konnte die Akridiniumverb. nicht dargestellt werden, ein neues Beispiel für die verschiedene Wirkungsweise von Dimethylsulfat u. Halogenalkylen. Die Akridiniumfarbstoffe sind starke Basen, kohlensaure Alkalien, NH_3 sind in der Kälte ohne Einw. auf ihre wss. Lösung. Der Vergleich mit dem nach DRP. Nr. 79703 durch direkte Alkylierung des Akridingelbs erhaltenen Farbstoffs ergab, daſs der letztere keine Akridiniumverb. enthält.

Experimenteller Teil. *2,7-Dimethyl-3,6-diaminoakridin:*



wurde nach den Angaben des DRP. 52324 durch Erhitzen des aus Formaldehyd u. m-Toluylendiamin erhaltenen Tetraaminoditolylmethans mit HCl auf 150° und Oxydation des gebildeten Hydroakridins mit $FeCl_3$ dargestellt. Die Rohbase wird aus Anilin umkrystallisiert. Gelbe Nadeln. L. in konz. H_2SO_4 mit gelbgrüner Farbe und blaugrüner Fluoreszenz, swl. in A., Ä., Bzl., Lg., ll. in Eg., Anilin u. Nitrobzl. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{16}N_3Cl$, rotgefärbtes Krystallpulver, ll. in h. W. mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz, swl. in A. — Chloroplatinat, $(C_{15}H_{16}N_3)_2PtCl_6$, orangegefärbtes Krystallpulver, unl. in W. — *2,7-Dimethyl-3,6-diacetaminoakridin*, $C_{19}H_{19}N_3O_2$, durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat. Schwach gelb gefärbte Nadeln aus Anilin. L. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz, all. in sd. A., ll. in Eg., unl. in Ä.

2,7,10-Trimethyl-3,6-diacetaminoakridiniummethylsulfat:



entsteht aus der in Nitrobenzol gel. Acetylverb. durch Zusatz von Dimethylsulfat. Rotgelber, krystallinischer Nd. Sll. in k. W. Die stark bitter schmeckende Lsg. wird durch NH_3 gerötet u. unter Abscheidung eines Krystallpulvers getrübt. L. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Swl. in A. — Chlorid, $C_{20}H_{22}N_3O_2Cl$, gelber Nd. auf Zusatz von NaCl zum Sulfat. Gelbe Nadeln aus A. — Nitrat, $C_{20}H_{22}N_4O_5$. Orangegelbes Pulver, ll. in W., wl. in A. — Bichromat, $(C_{20}H_{22}N_3O_2)_2 \cdot Cr_2O_7$, gelbe Krystalle aus Eg., unl. in W. — Durch Zusatz von verd.

NH_3 zur Lsg. des Chlorids oder Sulfats tritt Gelbfärbung und Abscheidung einer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. Verb. $C_{30}H_{33}N_9O_3$ ein. — *2,7,10-Trimethyl-3,6-diaminoakridiniumchlorid*, $C_{16}H_{18}N_3Cl$, entsteht sowohl aus dem vorherbeschriebenen Methylsulfat durch Kochen mit konz. HCl, als auch durch direkte Alkylierung des Dimethyldiaminoakridins mit Dimethylsulfat und Fällen des Sulfats mit NaCl. Rote Krystallnadeln aus A. Ll. in W. und konz. H_2SO_4 mit oranger, bezw. gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz; beim Erwärmen der wss. Lsg. mit verd. NaOH findet Rotfärbung statt. — Nitrat, $C_{16}H_{18}N_4O_3$, rote Krystallnadeln, ll. in W., wl. in A. — Bichromat, $(C_{14}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$, orangerotes Pulver, unl. in W.

Das in der Einleitung erwähnte, bereits bekannte 3,6-Tetramethyldiaminoakridin (DRP. 59719; Bierbringer, J. pr. Chem. **54**. 243) wurde aus Tetramethyldiaminodiphenylmethan dargestellt durch Nitrieren, Reduzieren u. Erhitzen des Reduktionsprod. mit HCl. — *2-Nitro-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_6H_2[N(CH_3)_2]NO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, entsteht nach den Angaben des DRP. 79250. Ziegelrote Nadeln aus A., F. 95°. Ll. in Bzl., Eg. und A., wl. in Lg. — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ geht es über in *2-Amino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_{17}H_{23}N_3$, rosa gefärbte Krystallblättchen aus Ä. u. Lg., F. 96°. — *Dinitrotetramethyldiaminodiphenylmethan* wurde durch Nitrieren des in konz. H_2SO_4 gel. Tetramethyldiaminodiphenylmethans mit einer Lsg. von KNO_3 in H_2SO_4 in einer Ausbeute von 98% erhalten. Es wurde mit $SnCl_2$-Lösung reduziert und nach Bierbringer in Tetramethyldiaminoakridin übergeführt. — *3,6-Tetramethyldiamino-10-methylakridiniumnitrat*, $C_6H_2[N(CH_3)_2]\langle^{CH}_{N(CH_3)(NO_3)}\rangle C_6H_2[N(CH_3)_2]$, durch Behandeln des Akridins mit Dimethylsulfat in Toluollsg. und Zusatz von KNO_3. Dunkelrote Nadeln; l. in konz. H_2SO_4 und in W. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Die wss. Lsg. schmeckt bitter und wird weder durch NH_3, noch durch NaOH verändert. Wl. in A. — Die Akridiniumverbb. färben tannierte Baumwolle in alkaliechten Tönen, der Tanninlack der Diaminoverb. ist gelb, derjenige des tetramethylierten Diamins orangerot gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4307—16. 28/12. [3/12.] 1901. Genf. Univ.-Lab.)

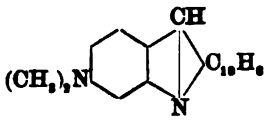
Hönigsberger.

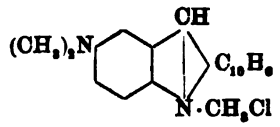
F. Ullmann und **A. Marić**, *Über 3'-Dimethylamino-1,2-naphtakridin*. Die von Ullmann u. Naef (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 905; C. **1900**. I. 979) aufgefundene Synthese des 2'-Methyl-1,2-naphtakridins aus p-Toluidin, Formaldehyd u. β-Naphtol haben Vff. durch Ersatz des p-Toluidins durch m-Aminodimethylanilin zur Darst. des 3'-Dimethylamino-1,2-naphtakridins benutzt. Sie haben nachgewiesen, daſs diese Verb. auf vier verschiedenen Wegen zu erhalten ist: 1. Durch Einw. von β-Naphtol auf Tetramethyltetraaminodiphenylmethan. — 2. Durch Einw. von β-Naphtol auf die Anhydroformaldehydverb. des m-Aminodimethylanilins. — 3. Aus Dioxydinaphtylmethan und m-Aminodimethylanilin. — 4. Aus β-Naphtol, m-Aminodimethylanilin und Trioxymethylen. Die Umsetzungen verlaufen in allen Fällen glatt. Gröſsere Mengen stellt man am besten nach Verf. 1. dar. Die Reinigung des Dimethylaminonaphtakridins erfolgt durch Überführung in das Pikrat. — Seine Salze färben tannierte Baumwolle rot an. Der Farbstoffcharakter ist gegenüber den Diaminoakridinen schwächer. Auch die entsprechende Akridiniumverb. färbt in roten Tönen an.

3'-Dimethylamino-1,2-naphtakridin (I.). a) Aus Tetramethyltetraaminodiphenylmethan und β-Naphtol. Die Komponenten werden 1 Stunde auf 180—200° erhitzt. Der nach dem Verdünnen der Schmelze mit A. ungelöst bleibende Teil (Leukobase) wird abgesaugt u. aus Bzl. krystallisiert. Gelb gefärbte Blättchen vom F. 202—207°, bestehend aus *Dimethylaminohydronaphtakridin*, $C_{19}H_{18}N_2$. — Aus dem Filtrat gewinnt man mit Pikrinsäurelsg. das Dimethylaminonaphtakridin in Form seines Pikrats, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Rote Krystalle aus sd. Anilin — durch Erwärmen

desselben mit Natronlauge erhält man das reine *Dimethylaminonaphtakridin*, $C_{19}H_{16}N_2$, gelbrote Nadeln aus einem Gemisch von Bzl. und Lg. vom F. 185,5°. Dieselbe Verb. erhält man aus der Leukobase. — b) Aus Formaldehyd-m-aminodimethylanilin und β-Naphtol. Das durch Kochen von Formaldehyd mit m-Aminodimethylanilin in alkoh. Lsg. erhaltene Kondensationsprod. wird mit β-Naphtol $^3/_4$ Stunden auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprod. wird wie unter a) verarbeitet. — c) Aus Dioxydinaphtylmethan und m-Aminodimethylanilin unter Zusatz von salzsaurem m-Aminodimethylanilin. Die Rk. beginnt bei 110° u. ist bei 200° beendet. Das Reaktionsprod. löst sich völlig in A., die Leukobase war also schon ganz oxydiert. Reinigung wie oben. — d) Aus m-Aminodimethylanilin, β-Naphtol und Trioxymethylen. Der Zusatz des letzteren zu den beiden ersteren erfolgt bei 150°, worauf auf 200° erhitzt wird. Die Schmelze wird mit verd. Natronlauge ausgekocht, der unlösl. Rückstand mit Bzl. extrahiert und die Lsg. mit Pikrinsäure gefällt. Weitere Verarbeitung wie oben.

Das Dimethylaminonaphtakridin ist l. in konz. H_2SO_4 und k. A. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Durch Wasser, bezw. HCl-Zusatz schlägt die Farbe in orangerot um. L. ferner in Eg., Ä. u. Bzl. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}N_2Cl$, dunkelrotbraune Nadeln aus A. — Nitrat, $C_{19}H_{17}N_3O_3$, rote Nadeln, swl. in k. W. — Bichromat, $(C_{19}H_{16}N_2)_2H_2Cr_2O_7$, dunkelrotes Pulver, unl. in W. und A. — *3'-Dimethylamino-10'-methyl-1,2-naphtakridiniumchlorid* (II.) entsteht aus dem Sulfat, das

I. 

II. 

durch Einw. von Dimethylsulfat auf Dimethylaminonaphtakridin in Xylollsg. erhalten wird, durch Zusatz von NaCl. Rote Krystallnadeln aus A. L. in W. mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz, in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Die Lsg. schmeckt bitter. Wird durch NH_3, Na_2CO_3 und verd. NaOH nicht verändert. — Bichromat, $(C_{19}H_{19}N_2)_2Cr_2O_7$. Rotes Krystallpulver. L. in Eg., unl. in W. u. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4317—22. 28/12. [3/12.] 1901. Genf. Univ.-Lab.)

HÖNIGSBERGER.

Heinrich Bechhold, *Über Phosphorsäureester von Eieralbumin.* Krystallisiertes Eieralbumin wurde in Natronlauge gel. und unter wiederholtem Zusatz von Natronlauge mit $POCl_3$ geschüttelt. Dann wurde die Lsg. mit HCl (oder Essigsäure) gefällt (wobei H_2S-Entw. eintrat) und der entstandene Nd. abermals in Natronlauge gel. und mit $POCl_3$ behandelt. Die Lsg. wurde hierauf neuerdings mit S. gefällt; der so gewonnene Nd. enthielt 1,17% P. Bei erneuter Einw. von $POCl_3$ auf dies Präparat wurde ein Prod. mit 1,37% P erhalten; es scheint also bereits bei dem ersteren Präparat das Maximum der P-Aufnahme erreicht worden zu sein. — Andere Prodd. entstehen bei Verwendung einer Lsg. von basischem Natriumphosphat als Lösungsmittel des Eiweißes; in diesem Falle ist die beim $POCl_3$-Zusatz eintretende Erwärmung viel geringer. Das Eieralbumin wurde in Na_3PO_4-Lsg. gel., im übrigen die Fl. ganz so, wie oben, behandelt. Der durch den Säurezusatz erzeugte Nd. wurde ebenso, wie das Filtrat, so lange gegen destilliertes W. dialysiert, als noch Phosphorsäure abgegeben wurde. Es enthielt dann der Nd. 0,63% P (nach abermaliger Behandlung mit $POCl_3$ 0,72% P) und der Trockenrückstand des Filtrates 1,23% P (nach neuerlicher $POCl_3$-Behandlung 1,21% P). Die durch $POCl_3$ aus dem Eiweiß entstehende, in W. l. Verb. enthält also doppelt so viel P, als die in W. unl. Verb. Die in W. l. Verb. ist durch Hitze und A. koagulabel, wird durch $(NH_4)_2SO_4$ ausgesalzen, giebt mit HNO_3 eine beim Kochen verschwindende Fällung und enthält noch etwas bleischwärzenden Schwefel; sie steht somit ihrem Verhalten nach zwischen

den Albuminen u. den Albumosen. Die in W. unl. Verb. rötet feuchtes Lackmuspapier und giebt an verd. HNO_3 Orthophosphorsäure ab, während aus Casein durch verd. HNO_3 Metaphosphorsäure ausgezogen wird; durch künstlichen Magensaft wird sie leicht fast vollständig verdaut. — Vf. betrachtet die beiden Verbb. als Orthophosphorsäureester des Albumins. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 122—27. 23/12. [5/11.] 1901.)
BURIAN.

C. H. L. Schmidt, *Quantitative Bestimmung der bei der Jodierung von Albuminstoffen entstehenden Jodsäure und Jodwasserstoffsäure.* In Fortführung seiner Unterss. über die Jodierung des Eiweifses (vgl. S. 54) berichtet Vf. zunächst über Verss., in welchen bei aufeinanderfolgenden fraktionierten Jodierungen von Eiweifsstoffen die gebildete Jodsäure in den vom Jodeiweifs abfiltrierten Fll. nach vorausgehender Reduktion zu HJ mit $^1/_{10}$-n. Silberlsg. bestimmt wurde. Diese Verss. ergaben, dafs die B. von Jodsäure unter den vom Vf. eingehaltenen Bedingungen ein endlicher Vorgang ist, so dafs schliefslich in der Fl. konstant diejenige Jodsäuremenge erhalten bleibt, welche neben dem gleichzeitig entstandenen HJ frei zu bestehen vermag (vgl. S. 54). — Ferner berichtet Vf. über Verss., die bei der Jodierung von Eiweifskörpern gebildete Jodwasserstoffsäure quantitativ zu bestimmen. Es zeigte sich, dafs die B. von HJ stets zu Beginn der Jodierung ein Maximum erreicht, indem zunächst eine Oxydation des Eiweifsmolekülś (H-Abspaltung) eintritt. Dies Maximum ist bei verschiedenen Eiweifsstoffen verschieden hoch, was als Ausdruck für deren verschiedene Oxydierbarkeit und somit als Kriterium zur Unterscheidung der einzelnen Eiweifsstoffe betrachtet werden kann. Nach Beendigung der initialen Oxydation beginnt die Jodsubstitution u. die Abspaltung von Amid-N (vgl. S. 54), bei welch' letsterer Jodsäure entsteht, die durch Oxydation des vorhandenen HJ eine plötzliche Verminderung derselben bewirkt. Die Abspaltung von Amidogruppen erschöpft sich später als die Jodsubstitution. — Die Jodierung des Eiweifses läfst sich, wenn man dem veränderten Eiweifs selbst eine aktive Rolle nicht beimifst, als trimolekulare Rk. auffassen, deren Reaktionskonstante Vf. unter Zugrundelegung gewisser Voraussetzungen berechnet. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 194—206. 23/12. [29/11.] 1901. Ludwigslust.)
BURIAN.

Physiologische Chemie.

Alexander Nathansohn, *Lehre vom Stoffaustausch.* An Meeresalgen angestellte Versuche zur Entscheidung der Frage, ob die Permeabilität der Plasmahaut für einen bestimmten Stoff eine konstante oder unter Umständen veränderliche Eigenschaft ist, ergaben, dafs die Plasmahaut für Chloride, speziell NaCl nach dem Verhalten der Pflanzen (Ausgleich des Cl-Gehalts des ausgepreſsten Zellsafts und der Aufsenflüssigkeit) in verd. Seewasser oder NaCl-Lsg. in beiden Richtungen permeabel war. In Cl-freien Lsgg., die dem Seewasser annähernd isotonisch oder hypotonisch waren (Lsgg. von $NaNO_3$, Glycerin, Harnstoff, Traubenzucker), sank der Chloridgehalt des Zellsaftes nur anfangs je nach Zus. und Konzentration der Lsg., blieb aber dann konstant. Das Zurückhalten der Chloride kann nur zum Teil (Verss. mit Traubenzuckerlsg.) durch Turgorregulation erklärt werden. Da die Darst. von NaCl aus dem Preſssaft leicht gelingt, ist es nicht möglich, dafs die zurückbleibende, aufserdem sehr wechselnde Chloridmenge in nicht diosmotischer Form vorhanden ist. Auch eine chemische oder physikalische Bindung an das Protoplasma ist nicht anzunehmen, da der osmotische Druck des Zellsaftes nicht die infolge einer Abspaltung des Chlorids zu erwartende Erhöhung erfährt. Die Erklärung der Erscheinung ist vielmehr in einer Qualitätsänderung der Protoplasten zu suchen. Die diosmotischen Eigenschaften der Plasmahaut haben sich danach als eine regulatorisch veränderliche

Größe erwiesen. Ein ausführlicher Bericht auch über Versa. mit anderen Salzen soll später erfolgen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **19**. 509—13. 3/1. 1902. [9/11. 1901.].) MACH.

Rich. v. Zeynek, *Über den blauen Farbstoff aus den Flossen des Crenilabrus pavo.* Vf. untersuchte eine blaue Farbstofflsg., welche von **S. Exner** durch Extraktion der Flossen von Crenilabrus pavo mit glycerinhaltigem Seewasser erhalten worden war. Aus derselben konnte der Farbstoff durch W. und A. (aber nur unter starker Veränderung, Übergang der Farbe in grün) gefällt werden. Die ursprüngliche Lsg. wurde durch Essigsäure, verd. HCl, SO_2, $FeCl_3$-Lsg. grün gefärbt. Der durch W. ausgefällte Nd. wurde durch HNO_3 und HNO_2 mit hellroter, rasch in Gelb übergehender Farbe gel. Verd. Lsgg. von Na_2CO_3 und NH_3 veränderten die Farbe der blauen Lsg. nicht, stärkere Lsgg. dieser Stoffe, sowie Natron und Kalilauge, wirkten dagegen wie SS. Die Alkaloidreagenzien fällten den Farbstoff; durch Erhitzen trat unter Entfärbung B. eines Nd., durch Pepsineinwirkung ebenfalls Zerstörung des Farbstoffes ein. Vielleicht handelt es sich somit um einen eiweißartigen Farbstoff. — Die blaue Lsg. enthielt (neben Erdphosphaten) ziemlich viel Fe, dagegen weder Cu, noch As; sie zeigte einen breiten Absorptionsstreifen im Rot und eine charakteristische Helligkeitsverteilung im Absorptionsspektrum, die durch die vom Vf. mitgeteilten Extinktionskoeffizienten festgestellt ist. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 148—52. 23/12. [9/11.] 1901. Wien. Lab. f. mediz. Chem.) BURIAN.

G. André, *Veränderung der organischen Substanz beim Keimen.* Im Anschluß an die in der 1. Publikation (S. 215) erörterten Veränderungen der anorganischen Stoffe behandelt Vf. nunmehr die bei der fortschreitenden Entw. der Keimpflanzen sich vollziehenden Veränderung des Fettes, der in schwachem A. u. der durch verd. SS. invertierbaren Kohlehydrate, der Cellulose u. der Vasculose in je 100 Exemplaren der Pflänzchen und Kotyledonen. Während Fett und Kohlehydrate schon vor Beginn der Assimilation zum größten Teil aus den Kotyledonen verschwinden, den Pflanzen Nährstoffe liefern oder auch zum Teil zur Respiration dienen, nehmen Cellulose und Vasculose so gut wie gar keinen Anteil an der Ernährung der Pflänzchen. Bezüglich der N-Substanzen ließ sich erkennen, daß Asparagin und ähnliche Amide sich in den Kotyledonen in demselben Maße verringern wie die Trockensubstanz, und daß der Zuwachs der Pflänzchen an Gesamt-N relativ viel langsamer erfolgt als der der organischen Substanz. Je jünger die Pflanzen, desto größer ist der Anteil des Amid-N am Gesamt-N, später wird das Verhältnis infolge B. von Eiweißstoffen dauernd kleiner. Die Unterss. geben ein klares Bild von der Bedeutung der Kotyledonen u. ihrer Reservestoffe für die Ernährung. Die Kotyledonen halten jedoch einen Teil ihrer Mineralsubstanzen zurück, sei es, daß letztere in einer nicht für die Assimilation geeigneten Form vorhanden sind, oder daß die Pflanze leichteren Ersatz aus dem Boden zu gewinnen vermag. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1229—31. [23/12.* 1901.].) MACH.

Gabriel Bertrand, *Bläuung einiger Pilze.* An der bei einigen Pilzen der Gattung Boletus auftretenden, vorübergehenden Blaufärbung frischer Schnittflächen sind, wie Vf. und BOURQUELOT in Bestätigung der Arbeiten SCHÖNBEIN's früher gefunden haben, ein Ferment, das mit der vom Vf. aus dem Lackbaum isolierten *Laccase* identisch ist, u. ein durch A. aus den Pilzen extrahierbarer Körper beteiligt. Über Darst. und Eigenschaften dieses Körpers, den Vf. *Boletol* nennt, und der die Merkmale eines Säurephenols besitzt, soll später berichtet werden. Das Zustandekommen der richtigen Blaufärbung hängt indessen, wie Vf. festgestellt hat, nicht nur von der Einw. von Laccase und des in ihr vorhandenen Mangans auf Boletol ab, es ist auch die Ggw. von geringen Mengen Alkalien oder Erdalkalien notwendig. Bei Abwesenheit der letzteren entsteht nur eine rötliche Färbung. Beim Ansäuern der blauen

Fl. tritt ebenfalls die rötliche Färbung hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1233—36. [23/12.* 1901.].) MACH.

Emile Laurent, *Entwickelung der Wurzelknöllchen bei den Leguminosen.* In Parzellen, die 5 Jahre reichlich mit einem der nachstehenden Stoffe, und zwar immer mit demselben gedüngt wurden (N-Dünger, Kalisalze, Superphosphat, Kalk, Chlornatrium), wurde B. und Entw. der Knöllchen an einigen Leguminosen studiert. Bei der Erbse wurden auch die geernteten Samen immer auf derselben Parzelle angebaut. Die N-Düngung beeinträchtigte und unterdrückte schliefslich die B. der Knöllchen bei allen mit Ausnahme der Feld- und Sumpfbohne, Kalidüngung hinderte sie nur bei der Lupine, doch war die Entw. bei den anderen Leguminosen geringer als unter dem Einfluſs von Superphosphat, bei dessen Anwendung sich aufser bei der Feldbohne, die nur vereinzelte Knöllchen zeigte, die zahlreichsten Knöllchen entwickelten. Bei Kalkdüngung wurden von der Lupine keine, von der Feldbohne wenige, von Erbse und Wicken nur einzelne, aber sehr groſse Knöllchen gebildet. NaCl bewirkte schwache Knöllchenbildung, schädigte sie nicht oder nur wenig bei Wicken u. Bohnen. Die in N-reichen Böden gezogenen, schliefslich knöllchenfreien Erbsen hatten ihre Eigenschaft, in geeignetem Boden Knöllchen zu bilden, nicht verloren, ebenso erzeugten die Erbsen der anderen Parzellen, deren Knöllchen teilweise abnorm ausgebildet waren, auf gewöhnlichen Kulturböden Pflanzen mit n. Knöllchen. In den stark mit N gedüngten Parzellen waren nach 5 Jahren noch Symbiose herbeiführende Bakterien vorhanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1241—43. [23/12. 1901.*].) MACH.

Jac. Wohlmuth, *Über den Jodgehalt der Schilddrüsen von Schafen.* Vf. findet in den Schilddrüsen von Schafen der ungarischen Comitate Bars, Bihár, Neutra u. Stuhlweiſsenburg ebensoviel (0,2—0,35%) Jodothyrin, wie BAUMANN seiner Zeit aus den Schilddrüsen von deutschen und Pariser Schafen erhalten hat, und dies Jodothyrin hat ungefähr denselben (3,2—3,3%) J-Gehalt, wie das BAUMANN'sche Jodothyrin. Dies beweist, daſs auch in sehr weit vom Meere abgelegenen Gegenden der Jodgehalt des Bodens so hoch ist, daſs die Schafe die zur B. normalen Jodothyrins nötige Jodmenge in ihrem Futter zugeführt erhalten. (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 587 bis 588. 4/1. 1902. [19/12. 1901.] Wien. Physiol. Lab. d. tierärztlichen Hochschule.) BURIAN.

Eug. Thibault, *Künstliche Pepsinverdauung bei Gegenwart von Alkohol.* Bei seinen Unterss. berücksichtigte Vf. den Einfluſs verschiedener, therapeutisch angewandter alkoh. Fll. auf die künstliche Verdauung und das Verhalten eines Pepsins von bekanntem Titer in Legg. von reinem A. In naher Übereinstimmung mit CHASSAING beobachtete Vf., daſs reiner A., einem Fibrinverdauungsgemisch im Verhältnis von $^1/_{31}$ zugesetzt, den Verdauungsprozeſs zu verlangsamen im stande ist, während das Verhältnis $^1/_{31}$ sich wenig bemerkbar machte. Verss., die mit einem nach dem französ. Arzneibuche bereiteten „Vehikelelixier" angestellt wurden, ergaben, daſs 5 und 10 g davon zu 200 ccm Verdauungsfl. zugefügt keine Verlangsamung der Verdauung veranlaſsten, 15 ccm verlangsamten schon merklicher, und 20 g äuſserten sich deutlich. Letztere Menge entsprach einem Verdünnungsverhältnis von $^1/_{32}$ 90%ig. A. Mithin wirkte obiges Elixier kräftiger verzögernd als der Zusatz von reinem 90%ig. A. Wenn man selbst die Pepsinmenge bei dem Elixiervers. verdoppelte, lieſs sich immer noch ein schädigender Einfluſs wahrnehmen. Ein Wein (Muscat Lunel) mit 13,5% A. ergab ebenfalls erst bei 15—20 g Zusatz zu 200 ccm Pepsinfl. deutliche Verlangsamung. Der Einfluſs des Glycerins auf die Pepsinwirkung ist erst von 20% an in merkbarem Grade nachweisbar gewesen. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 5—13. 1/1.) PROSKAUER.

Friedrich Reich-Herzberge, *Über die Einwirkung von Trypsin auf Leim.* Vf.

hat die Angabe KÜHNE's, daſs Gelatine unter der Einw. von Trypsin weder Leucin, noch Glykokoll liefere, einer Nachprüfung unterzogen und dabei gefunden, daſs die Gelatine bei der tryptischen Verdauung zwar in der That nur in geringem Maſse gespalten wird, aber immerhin doch ein wenig *Leucin* bildet. Dies Leucin stammte nicht aus (der Gelatine beigemengtem) Eiweiſs und nicht aus dem vom Vf. angewandten Trypsinpräparate, sondern aus der Gelatine selbst. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 120—21. 23/12. [28/10.] 1901. Berlin. Chem. Abteil. d. physiol. Inst.) BURIAN.

E. Pflüger, *Über die Bedeutung der Seifen für die Resorption der Fette.* In seiner letzten Unters. über die Fettresorption (vgl. S. 270) hat Vf. gezeigt, daſs eine Mischung von Galle und Na_2CO_3 mehr Fettsäuren (zum Teil unverseift) zu lösen vermag, als Galle und Na_2CO_3 für sich allein; diese Thatsache bezog Vf. auf die in einem Gemenge von Galle und Na_2CO_3 erwiesenermaſsen besonders intensive B. von Seifen, indem er annahm, daſs die Seifen bei Ggw. von Galle Fettsäuren (unter B. saurer Salze?) in Lsg. bringen könnten. In der That löst mit neutralen Seifen versetzte Galle beträchtliche Quantitäten zugesetzter freier Fettsäuren auf. 100 ccm Galle, mit einer Lsg. von gleichen Teilen neutralen Kaliumoleats u. Kaliumpalmitats vermischt, vermochten in einem Vers. bei Digestion mit einem Gemenge gleicher Teile von freier Öl- und Palmitinsäure ca. 17 g Fettsäuren in einer durch Ä. extrahierbaren Form in Lsg. überzuführen. In einem anderen Vers. brachten 100 ccm Galle, die mit einer Lsg. von gleichen Teilen neutralen Natriumoleats und Natriumstearats vermengt wurden, bei Digestion mit einem Gemenge gleicher Teile von freier Öl- u. Stearinsäure ca. 20 g Fettsäuren in ätherl. Form in Lsg. — Aus den Lsgg. neutraler Seifen läſst sich durch gründliche Extraktion mit Ä. (in den Verss. des Vf.'s 28—29 Ausschüttelungen) ein groſser Teil (bis zu 60%) der in den Seifen enthaltenen Fettsäuren wegen der hydrolytischen Dissociation der Seifen ausschütteln. Hieraus ergiebt sich, daſs man die in einem Gemenge von freier Fettsäure und Seife vorhandene freie S. durch Ausschütteln des Gemenges mit Ä. nicht quantitativ richtig bestimmen kann. Wird hierdurch auch die Beurteilung der Verss. des Vf.'s erschwert, so bleibt doch die Thatsache bestehen, daſs nach den oben mitgeteilten Experimenten unter Umständen 20 g in wss. Lsg. befindliche Fettsäuren aus 100 ccm Galle mit Ä. ausgezogen werden können. — Bei dem gegenwärtigen Stande der Kenntnisse scheint es, daſs die Fettsäuren in lockeren, hydrolytisch dissociierten Verbb. resorbiert werden. Dieser Resorptionsmodus aber setzt die Spaltung der Fette in Fettsäure und Glycerin voraus. (PFLÜGER's Arch. **88**. 431—52. 6/1. Bonn. Physiol. Lab.) BURIAN.

Albert Dietze, *Einfluſs von Bariumoxydhydrat, Calciumoxydhydrat, Strontiumoxydhydrat auf die tryptische Verdauung.* Unter Verwendung einer Lsg. von Pankreatin der Firma PARKER, DAVIS & Co. (Detroit) untersuchte Vf. den Einfluſs von $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ auf die tryptische Verdauung von Fibrin, indem er die Verdauungsfl. von dem nach der gewählten Einwirkungsdauer noch ungel. gebliebenen Fibrin abfiltrierte und im Filtrate den N-Gehalt ermittelte. Es ergab sich, daſs das Optimum der Verdauung erreicht wird bei einem Gehalte der Verdauungsfl. von 0,060—0,15% $Ba(OH)_2$, 0,034—0,054% $Ca(OH)_2$ oder 0,058—0,085% $Sr(OH)_2$, d. h. wenn ein Grammmolekül:

	von $Ba(OH)_2$	von $Ca(OH)_2$	von $Sr(OH)_2$
enthalten ist in	114—285 l	137—215 l	142—209 l.

Dagegen liegt bei Anwendung von K_2CO_3 das Optimum der Verdauung bei einem K_2CO_3-Gehalte der Fl. von 0,55—1%, d. h. bei einer Konzentration, bei welcher ein Grammmolekül enthalten ist in 13,8—25 l Fl. Hieraus ergiebt, daſs innerhalb der Gruppe der alkal. Erden Differenzen in der beschleunigenden Wirkung

auf die Trypsinverdauung nicht bestehen, daſs aber K_2CO_3 sich in seiner Einw. auf Trypsin ganz anders verhält als die alkal. Erden. (Inaug.-Dissert. Leipzig 1900. — Sep. v. Vf.) BURIAN.

Otto Loewi, *Über Eiweiſssynthese im Tierkörper.* Vf. konnte durch Verfütterung der löslichen Prodd. einer bis zum Verschwinden der Biuretrk. fortgesetzten Pankreasverdauung (neben Stärke und Rohrzucker) bei einem kleinen Hunde in einem 25tägigen Versuch N-Gleichgewicht und geringfügige Zunahme des Körpergewichtes erzielen. Demnach genügt eine Nahrung, die als einzige N-Träger die Prodd. eines sehr weit vorgeschrittenen Abbaues der Eiweiſsstoffe enthält, vollständig zur Erhaltung des Körperbestandes. Aus dieser Beobachtung im Verein mit jenen von KUTSCHER u. SEEMANN (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 275; C. **1901**. II. 784) und COHNHEIM (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 451; C. **1901**. II. 1272) schlieſst Vf., daſs das Nahrungseiweiſs im Darm vollständig aufgespalten wird, und daſs erst aus den Spaltungsprodd. ein dem Körper u. seinen Organen adäquates Eiweiſs im Organismus wieder aufgebaut wird. (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 590—91. 4/1. 1902. [22/12. 1901.] Marburg. Pharmakol. Inst.) BURIAN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Droop Richmond, *Über die Zusammensetzung der Milch.* (Vgl. The Analyst **24**. 197; C. **99**. II. 565.) Im Jahre 1900 sind im Laboratorium der Aylesbury Dairy Compagny 34978 Proben, davon 29482 Milchproben, untersucht worden. Der Durchschnitt von 13798 von Gütern erhaltenen Proben war:

	D.	Trockensubstanz	Fett	Fettfreie Trockensubstanz
Morgenmilch	1,0324	12,41%	3,47%	8,94%
Abendmilch	1,0321	12,74 „	3,81 „	8,93 „
Mittel	1,0323	12,57 „	3,64 „	8,93 „

Der Fettgehalt war im Mai und Juni am niedrigsten, im Oktober und November am höchsten. Im Juli und August ist, wie auch früher beobachtet wurde, die fettfreie Trockensubstanz niedriger, als in den übrigen Monaten. Zur Fettbestimmung diente die GERBER'sche Methode, welche mit der Methode ADAMS sehr gut übereinstimmt. Die Chrysotilmethode von MACFARLANE (The Analyst **18**. 73; C. **93**. I. 959) ist für Milch nicht anwendbar. Das Chrysotil giebt an W. Alkali ab. Während eine Milchprobe bei Trocknung mit Asbest, gewaschenem oder ungewaschenem, 12,70% Trockensubstanz hatte, ergeben sich bei Anwendung von gewaschenem Chrysotil 12,47%, ungewaschenem Chrysotil 12,34%, bei gleichbleibendem Fettgehalt. Vf. berechnet als Grenze der durch Probenahme, teilweise Aufrahmung u. Analysen-Intitüden bedingten Differenzen im ermittelten Fettgehalt 0,31%, als mittleren Fehler 0,11%. Gröſsere Abweichungen als 0,31% sind durch anormale Umstände oder grobe Vernachlässigung in der Probenahme verursacht.

Die gesondert für Milchzucker, Eiweiſs und Asche ermittelten Zahlen verlaufen in geraden Linien, welche zwischen 8,8 u. 8,9, sowie 8,4 u. 8,5% scharf gebrochen sind. Vf. fand:

Fettfreie Trockensubstanz	Durchschnitt	Milchzucker	Eiweifs	Asche
ca. 10%	10,0 %	4,79%	4,37%	0,84%
9,00—9,25%	9,10 „	4,77 „	3,57 „	0,76 „
8,75—9,00 „	8 87 „	4,75 „	3,39 „	0,73 „
8,60—8,75 „	8,67 „	4,60 „	3,35 „	0,73 „
8,40—8,60 „	8,50 „	4,48 „	3,30 „	0,72 „
8,20—8,40 „	8,30 „	4,18 „	3,39 „	0,73 „
8,00—8,20 „	8,10 „	3,94 „	3,41 „	0,75 „

Ein Zurückbleiben der fettfreien Trockensubstanz hinter 9,0% wird hauptsächlich durch Erniedrigung des Milchzuckers bedingt, eine Erhöhung über 9% durch erhöhten Eiweifsgehalt.

Die Asche läfst sich aus dem Eiweifs mit sehr guter Übereinstimmung durch die Formel $A = 0{,}36 + 0{,}11\,P$ finden. Vf. versucht, den durch diese Formel ausgedrückten engen Zusammenhang zwischen Asche und Eiweifs weiter aufzuklären. Bei der Filtration von Milch durch ein Porzellanfilter nach dem Vorschlage von ZAHN fand Vf. entgegengesetzt den bisherigen Angaben, dafs die gesamten Eiweifsstoffe zurückgehalten wurden und sich Albumin im Filtrate nicht nachweisen läfst. Ob dieser abweichende Befund nur durch eine Verschiedenheit des benutzten Porzellans verursacht ist, kann Vf. nicht angeben, glaubt aber, dafs bei den früheren Analysen die Änderungen der Konzentration in Milch u. Filtrat nicht genügend berücksichtigt worden sind. Man berücksichtigt diese Änderung, indem man die im Filtrat erhaltenen Daten mit dem prozentischen Wassergehalt der Milch multipliziert und durch den prozentischen Wassergehalt des Filtrats dividiert. Durch vergleichende Unterss. von frischer Milch, des Serums der frischen Milch, des Serums der gekochten Milch, der Molken und des durch Labfällung erhaltenen Quarkes findet Vf., dafs in einer Milch mit 0,54% Gesamteiweifsstickstoff, davon 0,477% Caseïn-N und 0,063% Albumin-N, 0,75% Asche, 0,17% CaO, 0,22% P_2O_5 und 0,016% gebundener CO_2, sich die Phosphorsäure wie folgt verteilt: 0,0605% sind mit Ca und Na an Caseïn gebunden, 0,0625% als $Ca_3(PO_4)_2$, 0,077% als R_2HPO_4, 0,020% als RH_2PO_4 vorhanden. Die durch Porzellan abgetrennte Masse hatte 3,46% Eiweifs mit 0,477% Caseïn-N und 0,063% Albumin-N, 0,116% Kalk, 0,123% P_2O_5, 0,27% Asche. Der Quark hatte 0,411% Stickstoff, 0,119% Kalk, 0,117% P_2O_5, 0,23% Asche. Durch Lab wurden in Lsg. gelassen 0,068% Proteïn-N und 0,061% Albumose-N. Das Serum der frischen, resp. der abgekochten Milch hatte 5,09, bezw. 5,03% Trockenrückstand, 4,45—4,44% Milchzucker, 0,16—0,12% andere feste Stoffe, 0,48—0,47% Asche, 0,054—0,045% CaO, 0,097—0,094% P_2O_5, 0,016—0,013% gebundene CO_2. Die Molken hatten 6,21%, aufgekocht 6,12% Trockenrückstand, 4,45, bezw. 4,45% Zucker, 1,24 und 1,16% Eiweifs (inkl. anderen festen Stoffen), 0,52 und 0,51% Asche, 0,051 u. 0,047% CaO, 0,103 u. 0,095% P_2O_5, 0,129 u. 0,113% Gesamt-N, 0,068—0,047% Proteïn-N, 0,061—0,066% Albumosen-N.

Auf Grund der von HAMMERSTEIN für Caseïn, Quark und Molkeneiweifs gegebenen Zus. berechnet Vf. die Formeln: für Caseïn $C_{162}H_{255}N_{41}SPO_{52}$, für Quark $C_{140}H_{220}N_{36}SPO_{44}$, für Molkeneiweifs $C_{72}H_{87}N_{5}O_{19}$, für das durch Porzellanfiltration abgetrennte Eiweifs $C_{162}H_{255}N_{41}SPO_{52}CaNa\cdot{}^1/_2(Ca_3P_2O_8)$, welches durch Lab in $C_{140}H_{220}N_{36}SPO_{44}Ca\cdot{}^1/_2(Ca_3P_2O_8)$ u. $C_{72}H_{87}N_5O_{19}$ gespalten wird. Caseïn ist hiernach in der Milch als der Phosphorsäure substituiert aufzufassen, das Substitutionsprod. hat selbst saure Eigenschaften, und aufserdem ist es in molekularem Verhältnis mit Kaliumphosphat verbunden. Thatsächlich ist zur Koagulierung der Milch durch Kochen ein Zusatz von 8,6 ccm n. S. pro Liter nötig, während sich für Milch mit

3% Casein zur Ersetzung des Natriums aus der Formel 8,3 ccm n. S. berechnen. Der Säuregehalt des Serums mit 16,8 bleibt dem der Milch nach dem Kochen 16,7 gleich. Bei Koagulation der Milch mit Lab hatten die Molken unter Berücksichtigung der Volumänderung einen Säuregehalt von 10,6 ccm n., während die Milch 19,0 ccm n. S. zeigte. Der Alkaliverbrauchsunterschied zwischen 19,0 vor und 16,7 nach dem Kochen ist auf Kosten der gelösten freien CO_2 zu setzen = 0,01% oder rund 50 ccm pro Liter. Die saure Rk. der Milch ist nur durch saure Phosphate und Citrate bedingt. Vf. hat durch besondere Verss. festgestellt, daſs Trinatriumcitrat gegen Phenolphtalein neutral reagiert, das neutrale Phosphat aber in wss. Lsg. der Formel $Na_{1,66}H_{1,66}PO_4$, in 5%iger Milchzuckerlsg. der Formel $Na_{1,67}H_{1,66}PO_4$ entspricht. Da sich beim Kochen nur Spuren von Calciumcitrat abscheiden, dürfte es als $R_2HC_6H_5O_7$ vorhanden sein.

Vf.'s Schluſsfolgerungen unterscheiden sich von denjenigen Söldner's darin, daſs er das Casein zu $^1/_3$ mit Na und nicht mit Ca als Base, das Casein aber mit Kaliumphosphat in molekularer Verb. verbunden hält, die Citronensäure als zweibasisches, nicht als dreibasisches Salz berechnet. (The Analyst **26**. 310—17. Dezember [6/11.*] 1901.) Woy.

Norman Leonard, *Die Beziehung zwischen Dichte, Fett und fettfreier Trockensubstanz in Milch.* Vf. hatte hierfür (The Analyst **25**. 67; C. **1900**. I. 915) eine Formel aufgestellt, in welcher die Änderung der D. als abhängig von dem Wechsel des Gewichtes der fettfreien Trockensubstanz angenommen wurde. Möglicherweise hätte die Rechnung noch besser stimmen können, wenn man die Änderung des Volums der Bestandteile, nicht ihres Gewichtes, berücksichtigte. Die Formeln:

$$G/D = 3{,}775\,S - 0{,}743\,F \quad \text{und} \quad F = 0{,}836\,T - 0{,}221\,G/D$$

würden dieser Annahme entsprechen. Thatsächlich ist der Unterschied der Ergebnisse der jetzigen und der früheren Formeln nur ganz geringfügig, das Fett wird nach vorliegender Formel um 0,02% höher gefunden. (The Analyst **26**. 318—19. Dezember 1901.) Woy.

Josef Deichstetter, *Über den Keimgehalt der Fleischkonserven.* Vaillard hat auf dem August 1900 in Paris abgehaltenen internationalen Kongreſs für Hygiene in einem Vortrag über Fleischkonserven mitgeteilt, daſs von den in der französischen Armee verbrauchten Büchsenkonserven 70%, ja sogar 80% lebende Keime enthielten, ohne daſs eine grobsinnliche Veränderung des Inhaltes stattfand. Vf. hat seit 1895 die für die bayerische Armee gelieferten Konserven auf ihre Sterilität zu untersuchen u. sämtliche keimfrei gefunden. Er vermutet, daſs die abweichenden Beobachtungen Vaillard's auf dessen Methode der Prüfung beruhen werden und teilt die seinige ausführlich mit. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **4**. 1115—19. 15/12. [7/9.*] 1901. Vortrag auf der 20. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angew. Chemie in Feldafing.) Woy.

A. Bömer, *Über Geleeextrakt.* Neuerdings kommen unter der Bezeichnung „Gelee extrakt zur schnellen Bereitung von ca. $1^1/_2$ Pfund delikat schmeckendem Himbeergelee" etc. Präparate in kleinen Kartons in den Handel. In jedem Karton befinden sich zwei Pulver und ein kleines Fläschchen mit einer Fl. Das gröſsere Pulver besteht aus Gelatine, welche mit einem je nach der Art der Frucht verschiedenen Farbstoff versehen ist, das zweite, kleinere Pulver dagegen aus Citronensäure oder Weinsäure. Der Inhalt des kleinen Fläschchens endlich ist ein je nach der bezeichneten Frucht verschiedener künstlicher Fruchtäther. Vf. spricht sich dafür aus, daſs derartige Erzeugnisse unzweideutig als Kunstprodd. zu deklarieren sind. Es muſs von vornherein klar zum Ausdruck gebracht werden, daſs es sich nicht um

ein Präparat aus der Himbeerfrucht handelt. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 1130 bis 1132. 15/12. [7/9.*] 1901. Münster i. W. Vortrag auf der 20. Jahresversammlung d. freien Vereinigung bayerischer Vertreter d. angew. Chemie in Feldafing.) Woy.

R. Sendtner, *Prodromos.* Unter dieser Bezeichnung wird ein Eierzusatz für Bäcker zum Streichen von Backwaren angeboten. Das Präparat ist Kartoffelstärke, welche mit einem gelben Azofarbstoff gefärbt ist u. zum 16-fachen Preise der Kartoffelstärke verkauft wird. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 1132—33. 15/12. [7/9.*] 1901. München. Vortrag auf d. 20. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angew. Chemie in Feldafing.) Woy.

R. Peters, *Ein Beitrag zur Untersuchung des Haferkakaos.* Unter Haferkakao versteht man eine Mischung von 33⅓—60% entöltem Kakaopulver und 40—60% präpariertem oder meist wohl gewöhnlichem Hafermehle, mitunter mit kleinen Mengen von Nährsalzen. Nach Besprechung der chem. Zus. der beiden Komponenten des Präparates geht Vf. auf die Frage ein, auf welche Eigenschaft derselben sich eine direkte oder indirekte Bestimmung des Kakaos im Haferkakao gründen läfst. Diese läfst sich nach Feststellung des Verhältnisses des Haferöles und der Kakaobutter erreichen. Wenn man dieses Verhältnis kennt, so kann man mit Hilfe einer einfachen Proportion die darin enthaltene Menge Haferöl und Kakaobutter in % berechnen. Nimmt man ferner den mittleren Ölgehalt des Hafermehles zu 6% an, so ist dann rechnerisch der Hafermehlgehalt und daraus wieder durch Abziehen der gefundenen % Hafermehl von 100 der Kakaogehalt annähernd zu finden. In den Jodzahlen des Haferöles und der Kakaobutter besitzen wir ein Mittel, um das Mengenverhältnis beider in einer Mischung zu bestimmen. Man verfährt dabei folgendermafsen:

Nachdem man sich durch eine mkr. Unters. überzeugt hat, dafs das zu unters. Präparat thatsächlich nur aus reinem Kakaopulver und Hafermehl besteht, extrahiert man das Fett, prüft es auf eine betrügerische Zumischung fremder Fette — wobei nur solche mit einer Jodzahl unter 36 in Betracht kommen können, und wobei die Feststellung der Verseifungszahl gute Dienste leistet — und bestimmt seine Jodzahl. Aus dieser berechnet man unter Zugrundelegung der Jodzahlen 98 für Haferöl und 36 für Kakaobutter das Verhältnis der beiden letzteren im Haferkakaofettgemenge und daraus weiter das vorhandene Haferöl. Da der Gehalt an Haferöl im Hafermehl im Mittel 6% beträgt, so läfst sich der %-Gehalt desselben rechnerisch ableiten. Beträgt z. B. der Fettgehalt des Haferkakaos 16,5%, die Jodzahl 50, so sind in 100 g Haferkakaofett x g Kakaobutter und (100—x) g Haferöl vorhanden. x g Kakaobutter absorbieren $\frac{36\,x}{100}$ g Jod und (100—x) g Haferöl $\frac{(100-x)98}{100}$ g Jod. Man erhält also die Gleichung $\frac{36\,x}{100} + \frac{(100-x)\,98}{100} = 50$ oder $x = 77{,}4\%$ Kakaobutter und 22,6% Haferöl. In 16,5 g Haferkakaofett sind 3,729 g Haferöl enthalten, die rund 62% Hafermehl (mit 6% Haferöl) entsprechen. Demnach enthält der Haferkakao 62% Hafermehl und 38% Kakaopulver. — Ist dem Präparat Kakaobutter zugesetzt worden, so würde man eine auffallend niedrige Jodzahl erhalten und man hätte dann eine Aschenstimmung auszuführen. Unter Zugrundelegung von Mittelwerten für den Aschegehalt von Hafermehl und Kakaopulver läfst sich annähernd der Kakaopulvergehalt der Mischung berechnen. Weicht dieser erheblich von dem aus der Jodzahl berechneten in dem Sinne ab, dafs er kleiner, wie letzterer ist, so ist auf einen Zusatz von Kakaobutter zu schliefsen. — In einer Tabelle hat Vf. die Höchstwerte der Jodzahlen berechnet, die, unter Berücksichtigung des Gesamtfettgehaltes, ein Haferkakaofett bei einem Kakaopulvergehalte von 33⅓, 40, 50 und 60% besitzen darf.

Bei der Untersuchung eines zusammengesetzten Haferkakaos wird man aus der Jodzahl das Haferöl und die Kakaobutter, welche dem ermittelten Fettgehalte entsprachen, und daraus unter Annahme der Fettgehalte von 6% für Hafermehl und 27% für Kakaopulver, den Hafermehl- und Kakaopulvergehalt berechnen. Der Rest würde dann auf Rechnung der fremden Stoffe zu setzen sein. (Pharm. Centr.-H. **42**. 819 bis 28. 27/12. 1901.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Otto Schmatolla, *Die Herstellung der Hundertstelnormallösungen und der halbnormal alkoholischen Kalilauge.* Zur Herst. der $^1/_{100}$ n.-Kalilauge verd. Vf. 50,5 bis 51 ccm $^1/_{10}$ n.-KOH mit W. auf genau 500 ccm und stellt diese Lsg. gegen eine $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ n.-Lsg. von reinster krystallisierter Oxalsäure — 0,36 g gel. in alkalifreiem, destilliertem W. zu 100, bezw. 1000 ccm — bei Ggw. von Jodeosin als Indikator ein. Ein W., welches nach dem Aufkochen und Abkühlen mit wenigen Tropfen Bleiessig versetzt, innerhalb $^1/_2$ Min. höchstens eine kaum sichtbare Trübung zeigt, ist für diesen Zweck immer brauchbar. — Zur Herst. der alkoh. $^1/_2$ n.-Kalilauge löst man 5—6 g Kali caust. fus. in möglichst wenig (5 ccm) W., füllt die Lsg. in einem 100 ccm-Cylinder mit absolutem A. so weit auf, daſs der Cylinder fast ganz gefüllt ist, und schüttelt um. Zu der durch die ausgeschiedenen Carbonate etc. trüb gewordenen Mischung setzt man etwa 5 g Natr. sulfuric. sicc. hinzu, schüttelt etwa 1 Min. kräftig durch, läſst absetzen und stellt die überstehende, klare Lauge gegen $^1/_{10}$ n.-Salzsäure oder -Oxalsäure ein. Ein mäſsiges Verdünnen der Lauge mit CO_2-freiem W. beim Einstellen hält Vf. für angebracht, um der nachteiligen Wirkung, welche die sich beim Titrieren bildenden neutralen Salze oder der A. in stärkerer Lsg. auf den einen oder anderen Indikator ausüben könnte, vorzubeugen. (Pharm. *Ztg.* **47**. 25. 8/1.) DÜSTERBEHN.

Ferdinand Jean, *Zur Bestimmung des Stickstoffs.* Bei Benutzung der in Österreich gebräuchlichen Destillationskolben aus Guſseisen stieg dem Vf. zuerst regelmäſsig der Destillationskolbeninhalt über. Vf. setzte deshalb eine Kugel von 500 ccm Inhalt auf den Kolben, deren unteres Abflusrohr 15 mm Durchmesser hatte, während oben ein 18 mm weites Rohr zum LASNE'schen Kühler führte. Diese Anordnung arbeitet nunmehr tadellos. Vf. benutzt zur Zers. der Quecksilberverbb. statt des Schwefelnatriums mit bestem Erfolge das von MAQUENNE (Ann. Chim. anal. appl. **4** 145; C. **99**. I. 1295) empfohlene Natriumhypophosphit. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 441. 15/12. [Dez.] 1901.) WOY.

Charles Ramorino, *Bestimmung des Siliciums in Ferrosilicium von hohem Gehalt mit Hilfe von Natriumsuperoxyd.* Die stürmische Rk., welche vor sich geht, wenn man Natriumsuperoxyd auf Ferrosilicium zur Einwirkung bringt, läſst sich mäſsigen und zur Bestimmung des Si benutzen, wenn man wie folgt verfährt. 0,5 g fein zerriebenes Ferrosilicium werden mit 10 g K-Na-Carbonat und 1 g Na-Superoxyd innig gemischt und langsam erhitzt, nach kurzer Zeit ist die Zers. vollendet. Man läſst erkalten, zieht mit sd. W. und verd. HCl aus, dampft nach Zusatz von 10 ccm HNO_3 und 2 g $KClO_3$ auf dem Wasserbad zur Trockne, erhitzt im Trockenschrank auf 110°, nimmt mit 20 ccm HCl und 200 ccm W. auf, kocht, filtriert, trocknet und glüht. Das gewonnene SiO_2 ist rein weiſs. — Im Filtrat kann man das Mn volumetrisch mit ZnO und $KMnO_4$ und in einer zweiten Portion den S mit $BaCl_2$ bestimmen. (Mon. scient. [4] **16**. I. 18. Januar. Cornigliano, Ligurien. Lab. der Guſs- und Stahlwerke.) HENLE.

C. Reichard, *Über die quantitative Bestimmung des Kaliums durch Pikrinsäure.*

Vf. teilt seine Verss. mit, die bisher nur zum Nachweis des Kaliums benutzte Fällbarkeit des Kaliums durch Natriumpikrat (Z. anal. Ch. **40**. 377; C. **1901**. II. 321) zur quantitativen Bestimmung brauchbar zu machen. Vf. fällt in einer runden Porzellanschale h., wodurch sich das Kaliumpikrat besonders gut zusammenballt, läfst völlig erkalten, dekantiert vorsichtig ab, wäscht die am Boden gut liegenbleibenden Krystalle kubikzentimeterweise mit k. W. unter Dekantation aus u. trocknet 1 Stde. bei 80°. Man dekantiert vorsichtig durch ein Filterchen, von dem sich etwa heraufgekommene Pikratkrystalle, sobald das Filter trocken geworden ist, durch einen feinen Haarpinsel leicht und quantitativ entfernen lassen. Bei den drei mitgeteilten Analysen von reinem Kaliumnitrat fand Vf. 98,72—95,13—95,18% des eingewogenen Kaliums wieder. (Chem.-Ztg. **25**. 1151—54. 21/12. 1901.) Woy.

Philip E. Browning, *Die Bestimmung von Cäsium und Rubidium als Hydrosulfat und von Kalium und Natrium als Pyrosulfat.* (Z. anorg. Ch. **29**. 140—44. — C. **1901**. II. 1093.) Böttger.

Charles A. Peters, *Die Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium als Oxalate.* (Z. anorg. Ch. **29**. 145—55. — C. **1901**. II. 869.) Böttger.

C. R. Gyzander, *Volumetrische Bestimmung der Thonerde für technische Zwecke.* Vf. beschreibt ausführlich die Versuchsbedingungen, welche man einhalten mufs, um bei der Analyse von Aluminiumsulfat auf volumetrischem Wege richtige Resultate zu erzielen. Während bei der Einw. von $^1/_1$ n. Natronlauge auf Aluminiumsulfat basische Salze entstehen, welche ein genaues Bestimmen des Endpunkts der Rkk. unmöglich machen, ist man bei Benutzung von schwächerer NaOH (nicht über $^1/_8$ normal) und Anwendung von Methylorange und Phenolphtaleïn als Indikatoren bei Beobachtung gehöriger Vorsichtsmafsregeln sehr wohl im stande, richtige Zahlen zu erhalten und sowohl basische, wie neutrale und saure Salze titrimetrisch zu analysieren. (Chem. News **84**. 296—97 u. 306—10. 20/12. u. 27/12. 1901.) Henle.

L. Portes und **A. Desmoulières**, *Nachweis der Eiweifsstoffe im Harn.* Vff. geben in Tabellenform den Gang, dessen sie sich zum Nachweis der einzelnen Eiweifskörper im Harn bedienen. 30 ccm des klar filtrierten Harns werden mit 3—4 Tropfen Eg. geschüttelt, dann ruhig stehen gelassen. Es fallen aus Nukleoalbumine u. Mucin. Erstere sind in konz. Essigsäure löslich. Zu ihrer Identifizierung verd. man den Harn mit 3 Teilen W., säuert mit Essigsäure an, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn aus, löst ihn in verd. Sodalsg., fällt durch $MgSO_4$ aus und prüft den Nd. nach Veraschung mit Soda und Salpeter auf P_2O_5. Mucin ist in konz. Essigsäure unl. u. frei von Phosphor, l. in einem Überschufs von HCl oder HNO_3, es ist durch Natriummonophosphat fällbar. Sind nur geringe Mengen dieser beiden Eiweifsstoffe vorhanden, welche alsdann trübe durchs Filter gehen, so verd. man mit 1—2 Teilen W., läfst mehrere Stunden stehen und erhält dann meist ein klares Filtrat.

Der klar gebliebene Harn oder das klare Filtrat der Essigsäurefällung wird mit 4 Tropfen 20%iger Trichloressigsäure $^1/_2$ Minute aufgekocht. Entsteht ein Nd., so setzt man zu 50 ccm nukleoalbumin- u. mucinfreien Harns der durch verd. Sodalsg. gegen Phenolphtaleïn neutralisiert und filtriert ist, bis zur Sättigung $MgSO_4$. Ein in der Wärme unl. Nd. ist Globulin. Dasselbe ist durch einen CO_2-Strom, sowie durch konz. Lsgg. von NaCl und Ammonsulfat fällbar. Bleibt die aufgekochte Fl. klar, so säuert man mit 2—3 Tropfen 10%iger Essigsäure an. Entsteht ein Nd., der durch einige Tropfen Eg. wieder gel. wird, so liegen essigsäurelösliche Albumine vor. Dieselben sind durch Ammonsulfat im Überschufs fällbar, sowie durch Trichloressigsäure selbst aus ihrer essigsauren Lsg. Ist der Nd. durch Eg. nicht löslich, so liegt Serumalbumin vor, das durch Ammonsulfat u. konz. Mineralsäure fällbar ist.

Die durch Trichloressigsäure nicht gefällte Fl. oder das Filtrat eines Nd. wird erkalten gelassen. Ein Nd., der in der Wärme löslich ist und sich kalt in den Alkalien löst, zeigt Albumosen an. Sie sind durch Tannin in essigsaurer Lsg. fällbar. Im albumosenhaltigen Harn erzeugt Salpetersäure einen Nd., der in der Wärme löslich ist, in der Kälte wiederkommt. Kaliumquecksilberjodür, ebenso Pikrinsäure geben mit derartigem Harn voluminöse Ndd., welche in der Wärme löslich sind.

Zum Nachweis der Peptone sättigt man 20 ccm Harn mit krystallisiertem Ammonsulfat, läßt absitzen, filtriert und giebt zum Filtrate 2—3 Tropfen einer sehr verd. Kupfersulfatlsg. und Sodalsg. in geringem Überschuß. Violettfärbung zeigt Peptone an. Aus dem mit gleichem Vol. W. verd. und mit Essigsäure angesäuerten Filtrat der Ammonsulfatfällung werden die Peptone durch Tannin gefällt. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 442—43. 15/12. 1901. Hospital Saint Louis-Paris.) Woy.

A. Etard, *Abscheidung der Glutaminsäure und des Leucins in Chlorwasserstoffgas.* Die bisher nur schwierig durchzuführende Isolierung dieser Körper aus mit H_2SO_4 hydrolysierten Eiweißstoffen gelang auf folgende Weise: Die durch Hydrolyse (aus Kleber-Gliadin) gewonnene sirupöse Fl. wird nach dem Neutralisieren mit $Ba(OH)_2$ in 5 Fraktionen durch Methylalkohol gefällt. Wird durch die beiden ersten, in kons. Methylalkohol aufgeschlämmten und in sehr wenig W. gelösten Anteile HCl-Gas geleitet, so bildet sich zwar kein Nd., aber aus der Lsg. ist das nur durch etwas HCl verunreinigte Chlorhydrat des Leucins leicht zu gewinnen. Aus den letzten Fraktionen wird bei gleicher Behandlung ein feinkörniger, aus neutralem glutaminsaurem Baryt, $BaCl_2$ und Glutaminsäurechlorhydrat bestehender Nd. erhalten, aus dem sich die freie S. leicht darstellen läßt. Das HCl-Gas wird am besten durch Eindampfen im Vakuum bei 80° entfernt. Die aus Gliadin hergestellte S. zeigte dieselben Eigenschaften wie die aus Kalbfleisch. W. löst in 100 Teilen 2,4 Teile der Säure, gesättigte HCl-Lsg. nur 0,8. Eigenschaften, Elementarzus., F. (183°) u. Krystallverhältnisse waren entsprechend. Die Drehung betrug $[\alpha]_D = +57'$.

Die von den Fällungen mit Methylalkohol verbleibenden Fll. hinterlassen nach dem Einengen eine N-haltige, sirupöse, in Methylalkohol all., stark süß schmeckende Masse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1231—33. [23/12. 1901.*].) Mach.

Lindet, *Über die Bestimmung der Stärke in den Samen der Getreidearten.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 1055—57. 20/12. 1901. — C. **1901**. II. 1322.) Hesse.

A. Hubert, *Bestimmung der Gesamtweinsäure in der Hefe und im Weinstein.* Hierzu wird am häufigsten ein von Goldemberg und Geraumont ausgearbeitetes Verf. angewandt: Man behandelt die Substanz mit HCl, bringt das Reaktionsprod. samt der unangegriffenen Substanz in einen Meßkolben von 100 ccm, füllt bis zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm des Filtrats die Weinsäure volumetrisch; letzteres geschieht, indem man die Lsg. mit K_2CO_3 kocht, vom gebildeten $CaCO_3$ abfiltriert, Eg. zufügt und mit 95%igem A. fällt, das resultierende K-Ditartrat wird mit $^1/_2$ n. Natronlauge titriert. Um das von dem in HCl unl. Teil der Hefe eingenommene Volum nicht unberücksichtigt zu lassen, pflegt man an dem Resultat bei der Analyse von Hefe, nicht aber von Weinstein, eine empirische, nach dem gefundenen Prozentgehalt berechnete Korrektion anzubringen. Um die hierin liegende Willkür und Unsicherheit zu vermeiden, bestimmt Vf. das von dem Unlöslichen eingenommene Volum, und zwar in der Weise, daß er die auf 200 ccm verd. salzsaure Lsg. der Hefe oder des Weinsteins in einen graduierten Meßcylinder von 200 ccm Inhalt hineinfiltriert und das Volum der Fl. nach dem Filtrieren mißt; die vom Filter zurückgehaltene Flüssigkeitsmenge beträgt bei einem Faltenfilter von 10 cm Durchmesser etwa 1 ccm und wird in Anrechnung gebracht, ebenso das Volum der

vom Nd. selbst zurückgehaltenen Fl., das erfahrungsgemäfs die Hälfte der Differenz ausmacht. Ist A das vom Filtrat + 1 ccm eingenommene Volum, B der gefundene scheinbare Weinsäuregehalt, so beträgt der wirkliche Prozentgehalt an Weinsäure $^1/_{400} \times (A + 200) \times B$. — Das Digerieren mit HCl empfiehlt Vf., auf der Schüttelmaschine auszuführen.

Zwecks rascher **angenäherter** Bestimmung der Weinsäure hat Vf. ein *Tartrimeter* konstruiert; dasselbe besteht aus einem graduierten, an einem Ende verjüngten Glasgefäfs, in welchem eine Lsg. der Substanz in HCl mit Ca-Acetat umgesetzt wird, aus dem Volum des gebildeten Nd. kann man auf den Weinsäuregehalt der Substanz schliefsen. (Mon. scient. [4] **16**. I. 19—22. Januar.) HENLE.

Utz, *Qualitative Untersuchung auf Rohrzucker, Milchzucker und Traubenzucker.* Als Ergebnisse mitgeteilter Verss. stellt Vf. fest, dafs es wohl möglich ist, vermittelst verschiedener chemischer Rkk. Rohrzucker von Milch- oder Traubenzucker zu unterscheiden, dagegen gestattet keine derselben, Milch- u. Traubenzucker nebeneinander nachzuweisen, bezw. den Nachweis zu erbringen, dafs eine eingetretene Rk. durch Milch- oder Traubenzucker verursacht sei. Auch die Vergärung ist kein sicheres Mittel zum qualitativen Nachweis der genannten Zuckerarten nebeneinander. (Pharm. Centr.-H. **42**. 801—3. 19/12. 1901.) WOY.

Ferdinand Jean, *Beiträge zur Wachsanalyse. Bestimmung des Harzes. Analyse eines Kunstwachses. Wollwachs.* Vf. kocht 1 g Wachs bis zur Lsg. mit 80%ig. A., läfst erkalten, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht bis zum Aufhören einer sauren Rk. mit k. A. aus und hat nunmehr in Lsg. Stearinsäure und Harz, auf dem Filter Unlösliches: Wachs, Talg, Paraffin und Ceresin. Man trocknet den Rückstand zuerst an der Luft, dann über Schwefelsäure, wägt und erhält Stearinsäure und Harz als Gewichtsdifferenz. Aus der Lsg. vertreibt man den A., nimmt mit Ä. auf, giebt Zinkoxyd in geringem Überschufs zu, filtriert und wäscht mit Ä. aus. Das Harz geht als ätherlösliches Zinksalz ins Filtrat, wird in ihm durch HCl zers., mit PAe. ausgeschüttelt und in gewogenen Schälchen abgedampft, bei 100° getrocknet und gewogen. Das ermittelte Gewicht ist um 1,6% zu erhöhen. Die Stearinsäure erhält man wieder als Gewichtsdifferenz. Einen eventuellen Talggehalt berechnet Vf. aus dem nach dem Dichromatverf. ermittelten Glyceringehalte. Ein Wollwachs, welches seiner äufseren Beschaffenheit nach dem Bienenwachse sehr ähnelte, hatte F. 58°, bestand aus 47% freien Fettsäuren, 50% unverseifbarem Fett und 2% verseifbarem Neutralfett. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 447—51. 15/12. 1901.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 127311 vom 22/3. 1901. [16/1. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 108074 vom 17/3. 98.; vgl. C. **1900**. I. 933.)

Continentale Hochofengas-Gesellschaft m. b. H., Dortmund, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcarbid.* Um die B. des Lichtbogens und damit die Umwandlung des Reaktionsgemisches in Calciumcarbid unter Luftabschlufs bewirken zu können, wodurch das leichte Abbrennen der Elektroden und Wärmeverluste bei der Einrichtung gemäfs dem Hauptpatent vermieden werden sollen, wird die obere feststehende Elektrode durch einen unten offenen, über der rotierenden Elektrode angebrachten Ofen hindurch geführt, welcher gleichfalls mit dem zur B.

des Carbids dienenden Reaktionsgemisch angefüllt ist u. so eine Abdichtung des Lichtbogens ermöglicht. Aus dem Ofen können oben auch die bei der Rk. gebildeten Gase abgeführt werden.

Kl. 12e. Nr. 127648 vom 10/1. 99. [14/1. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der Phenylglycin-o-carbonsäuredialkylester.* Die Phenylglycin-o-carbonsäuredialkylester gehen durch Behandeln mit acetylierenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, in Monoacetylderivate über. In analoger Weise werden nun die Formyl-, Benzoyl- und Alkoxycarbonylderivate der Phenylglycin-o-carbonsäureester gewonnen, indem man die Phenylglycin-o-carbonsäuredialkylester mit Benzoylchlorid oder einem Alkylkohlensäurechlorid oder mit Ameisensäure behandelt. In der Patentschrift ist die Darst. folgender Ester ausführlich beschrieben: *Formylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester* (Öl, sll. in organischen Lösungsmitteln), *Benzoylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester* (zähflüssiges Öl, auch im Vakuum bei der Dest. zers.), *Äthoxycarbonylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester* (F. 48°, Kp. oberhalb 360°; ll. in organischen Lösungsmitteln), *Formylphenylglycin-o-carbonsäuredimethylester* (Öl), *Benzoylphenylglycin-o-carbonsäuredimethylester* (farbloses, zähflüssiges Öl, das in der Kälte wachsartig erstarrt) und *Methoxycarbonylphenylglycin-o-carbonsäuredimethylester* (bernsteingelbes, zähflüssiges Öl, Kp_{10}. 210—215°).

Kl. 12e. Nr. 127661 vom 14/3. 1900. [15/1. 1902].

Georg Kayser, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Pseudojonon.* Bei den bekannten Verff. zur Darst. von Pseudojonon durch Kondensation von Citral mit Aceton leidet die Ausbeute an Pseudojonon darunter, daſs höhere Kondensationsprodd. entstehen, welche sich nur schwer von dem Pseudojonon trennen lassen. Dieser Übelstand wird vermieden, wenn man die Anwesenheit von W. ausschlieſst. Als Kondensationsmittel sind unter diesen Umständen vorteilhaft die Superoxyde der Alkalimetalle oder die Oxyde und Superoxyde der Erdalkalimetalle zu verwenden. Die Rk. läſst sich sehr leicht regeln; sie verläuft z. B. bei Natriumsuperoxyd in der Kälte, während bei schwächer wirkenden Agenzien erwärmt werden muſs. Sobald der Citralgeruch verschwunden ist, wird die Einw. unterbrochen. Die Ausbeuten an Pseudojonon sind hierbei bedeutend gröſser als nach dem bisher üblichen Verfahren, da die zur Einw. gelangenden Agenzien keine verharzende Wirkung auf das gebildete Pseudojonon auszuüben vermögen.

Kl. 12e. Nr. 127780 vom 19/7. 1900. [17/1. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 125391 vom 5/7. 1900; vgl. C. **1901**. II. 1219.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Nitroamidoanthrachinonderivaten.* Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpatents das Acetylmonoamidoanthrachinon durch die Acetylverbb. der 1,5- u. 1,8-Diamidoanthrachinone, so gelangt man zu den Acetylderivaten des 4,8-Dinitro-1,5-diamido-, bezw. des 4,5-Dinitro-1,8-diamidoanthrachinons. Durch Reduktion dieser Dinitrodiamidoverbb. erhält man das bisher unbekannte 1,4,5,8-Tetraamidoanthrachinon; durch Einw. von primären aromatischen Aminen entstehen, indem die Nitrogruppen durch die Alphylaminreste ausgetauscht werden, blaue Farbstoffe. *1,5-Diacetyldiamidoanthrachinon* (F. oberhalb 300°, Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb) liefert *1,5-Diacetyldiamido-4,8-dinitroanthrachinon*, ein gelbes, in W. unl. Pulver, das aus viel siedendem Nitrobenzol in braungelben Prismen von hohem F. krystallisiert. Durch Verseifung entsteht *1,5-Diamido-4,8-dinitroanthrachinon*, metallisch grün glänzendes Krystallpulver von rostrotem Strich; swl. in allen Solvenzien, krystallisiert aus siedendem Nitrobenzol in dunkelroten Blättchen; mit konz. Schwefelsäure entstehen weiſse Krystalle des Sulfats. Bei der Abspaltung der Amidogruppen durch Diazotieren entsteht *1,5-Dinitroanthrachinon.*

Die Derivate des 1,8-Diamidoanthrachinons sind denjenigen des 1,5-Diamidoanthrachinons sehr ähnlich, das *4,5-Dinitro-1,8-diacetyldiamidoanthrachinon* ist ebenfalls ein gelbes, in organischen Solvenzien ziemlich wl. Pulver. Es geht beim Verseifen in das *4,5-Dinitro-1,8-diamidoanthrachinon* über. Letzteres bildet gelbe Krystalle, die über 300° schm. und in Ligroin, W. und A. unl. sind. Es ist swl. in Eg., l. in h. Nitrobenzol u. Pyridin. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Zinnoxydulnatron, welches zuerst eine grüne Lsg. bildet, aus welcher sich dann violette Flocken des *1,4,5,8-Tetraamidoanthrachinons* ausscheiden.

Kl. 12p. Nr. 127086 vom 26/2. 1901. [14/1. 1902].

M. Dennstedt, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Dihydropyrrolen aus Pyrrolen.* Die Reduktion von Pyrrolen läfst sich bei Ggw. von Mineralsäuren mit Hilfe des elektrischen Stromes ausführen.

Leitet man den elektrischen Strom durch eine Lsg. von Pyrrolen in SS., so ist, selbst wenn man zur Verhütung der Verharzung die Elektroden in getrennte Zellen stellt, die Ausbeute nur gering. Wendet man jedoch sehr verd. S. und das Pyrrol im Überschufs an und sorgt durch starke Bewegung, Rühren oder dergl. dafür, dafs das ungelöste Pyrrol in Suspension bleibt, so wird die Ausbeute an hydrierten Basen fast quantitativ. Es ist nicht notwendig, dafs die zugesetzte S. zur Bindung des gebildeten Hydropyrrols ausreiche, da die Rk. auch in der alkal. gewordenen Fl. fortschreitet.

In der Patentschrift ist die Reduktion von *Pyrrol* ausführlich beschrieben. Das *Äthylpyrrol* (aus Pyrrol u. A., Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2563) vom Kp. 163—165° liefert eine hydrierte Base von charakteristischem Geruch; dieselbe bildet ein in W. swl. Öl, das Kohlensäure mit grofser Begierde anzieht. Das salzsaure Salz ist an der Luft zerfliefslich u. zerfällt in der Wärme leicht in seine Komponenten. Das Platindoppelsalz stellt lange, gelbe Krystallnadeln dar, die um 170° unter Zers. schm. Aus der Analyse des Pt-Salzes ergiebt sich, dafs dem Salz $(C_6H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ geringe Mengen des dem hydrierten Diäthylpyrrol entsprechenden Salzes $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ beigemengt sind.

Kl. 12q. Nr. 127577 vom 7/12. 1900. [11/1. 1902].

D. Vorländer und **E. von Schilling**, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure.* Das Verf. des Pat. 121287 (vergl. C. **1901**. II. 73) wird dahin abgeändert, dafs man das aus *o-Toluidinessigsäure* (Bischoff u. Hausdörfer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1994) glatt durch Behandeln mit salpetriger S. gemäfs nachfolgender Gleichung:

$$C_6H_4{<}\overset{CH_3}{\underset{N\cdot(CH_2\cdot COOH)}{}} + 3HNO_2 = C_6H_4{<}\overset{CH_3}{\underset{N\cdot(NO)\cdot(CH_2\cdot COOH)}{}} + CH_2O + CO_2 + 2NO + 3H_2O$$

erhaltene *Nitroso-o-tolylglycin* gemäfs dem genannten Verf. mittels Permanganat in *Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure* überführt und aus dieser das Nitrosyl abspaltet.

Kl. 12q. Nr. 127699 vom 26/1. 1901. [11/1. 1902].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung p-halogensubstituierter Oxyanthrachinone.* Anthrachinonderivate, welche eine Alphylidogruppe in p-Stellung zum Hydroxyl enthalten, sind z. B. gemäfs Patentschrift 127458 (vergl. später und Patent 127495, s. S. 152) wertvolle Farbstoffe. Zur Darst. solcher dienen die gemäfs vorliegender Erfindung durch Behandlung mit Halogenen aus *Anthrarufin* und *Chrysazin* erhaltenen Halogenoxyanthrachinone: *p-Dihalogenanthrarufin* und *p-Dihalogenchrysazin.*

p-Dichloranthrarufin, durch Einleiten von Chlor in in h. Eg. gel. Anthrarufin; rote Nadeln; aus Nitrobenzol: derbe Krystalle von metallisch rötlichem Glanz. Zwl. in Eg., swl. in A., Bzl., Pyridin, fast unl. in Lg. Seine Lsg. in verd. Natronlauge

ist rötlich gelb, in konz. Schwefelsäure blaustichigrot, auf Zusatz von Borsäure violett, mit charakteristischem Spektrum.

p-Dichlorchrysazin, erhalten wie voriges Prod. oder durch Behandeln der wss. Suspension mit Chlorat und Salzsäure; aus Nitrobenzol glänzende Krystalle mit Metallglanz. In Eg. leichter l. wie das vorige Anthrarufinprod., swl. in A., etwas leichter in Bzl. Seine Lsg. in verd. Natronlauge ist rot, in konz. Schwefelsäure blaustichiger als die des Chrysazins; Lsg. in Schwefelsäure und Borsäure: deutliches Spektrum.

p-Dibromanthrarufin, durch Behandeln der h. Eg.-Lsg. mit Bromat und Bromwasserstoffsäure; gelbrote Krystalle, in Eg. swl., in A. swl. Lsg. in verd. Natronlauge gelbbraun, in konz. Schwefelsäure blauer als die des Anthrarufins.

p-Dibromchrysazin, leichter l. in Eg. wie voriges Prod. Lsg. in Natronlauge rotgelb, Lsg. in h. Schwefelsäure rot, auf Zusatz von Borsäure violett.

Kl. 22b. Nr. 127438 vom 5/11. 99. [11/1. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 101805 vom 3/9. 97.; vergl. C. **99**. I. 1171.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Einführung von Aminresten in 1,4-Nitrooxyanthrachinonsulfosäure.* Durch Behandeln der *1,4-Nitrooxyanthrachinonsulfosäure* mit Aminen gelangt man entsprechend der Rk. des Hauptpatents durch Austausch der Nitrogruppe durch den Aminrest zu einheitlichen *Alphylido-α-oxanthrachinsulfosäuren (Chinizarinblau).* Die Ausgangssäure $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H\cdot(OH)^1(SO_3H)^3(NO_2)^4$ wird erhalten durch successives Sulfieren und Nitrieren von *Erythrooxyanthrachinon*; dieselbe bildet gelbe Nädelchen, l. in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, durch Borsäurezusatz gelbbraun; Lsg. in verd. Natronlauge rot. Dargestellt sind nach der Patentschrift die Farbstoffe aus dieser Sulfosäure und Anilin, p-Toluidin und α-Naphtylamin durch Erhitzen des Kalisalzes mit Essigsäure und entsprechendem Amin; dieselben sind im W. wl. mit rötlichblauer, bezw. blauer Farbe, Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, in konz. Schwefelsäure + Borsäure grün, in A. blau. Ungebeizte Wolle wird in rötlichblauen, chromgebeizte in grünblauen Nüancen gefärbt.

Kl. 22b. Nr. 127586 vom 19/5. 99. [17/1. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 108273 vom 4/8. 98.; vgl. C. **1900**. I. 1080.)

Fritz Ullmann, Genf, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Naphtakridinreihe.* An Stelle der nach dem Hauptpatent mit *β-Naphtol* in Akridinderivate überzuführenden Kondensationsprodd. aus 1 Mol. Aldehyd u. 2 Mol. Diamin werden jetzt die Benzylidenverbb. aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Diamin zur Umsetzung mit β-Naphtol verwendet, wobei die Rk. glatter vor sich geht, u. nur die Hälfte des m-Toluylendiamins verbraucht wird, als bei Verwendung der Triphenylmethanderivate. Die sich auch hier zunächst bildende Leukoverb. wird durch geeignete Oxydationsmittel in den Farbstoff übergeführt. Auch kann man sowohl von den fertig gebildeten Benzylidenverbb. ausgehen und diese in geschmolzenes β-Naphtol eintragen oder molekulare Mengen Amin und Aldehyd zusammenschmelzen und β-Naphtol in die flüssige M. eintragen. Außer *Benzaldehyd* erwiesen sich noch als brauchbar: *o-* und *p-Oxybenzaldehyd*, *o-*, *m-* und *p-Nitrobenzaldehyd*, *Chlorbenzaldehyd*, *β-Oxy-α-naphtaldehyd.*

Der aus *Benzyliden-m-toluylendiamin* und β-Naphtol und darauffolgender Oxydation der zunächst erhaltenen Leukoverb. erhaltene Farbstoff ist identisch mit dem gemäß Patent 108273 aus *Tetraamidoditolylphenylmethan* und β-Naphtol erhaltenen. Die unter Verwendung der drei isomeren *Nitrobenzyliden-m-toluylendiamine* und β-Naphtol erhaltenen *Amidotolunitrophenylnaphtakridine* ähneln sich sehr. Die Chlorhydrate sind rote Krystallpulver, ll. in Essigsäure und A., weniger l. in W. mit orangeroter Farbe. Alkalien fällen daraus die gelbe, flockige Farbbase, welche

beim Erwärmen krystallinisch wird. Tannierte Baumwolle wird in orangegelben, klaren Tönen gefärbt, u. zwar ist der aus p-Nitrobenzaldehyd am rotstichigsten.

Das aus *m-Toluylendiamin*, *p-Oxybenzaldehyd* und *β*-Naphtol und nachfolgende Oxydation erhaltene *Amidotolu-p-oxyphenylnaphtakridin* ist l. in verd. SS. und verd. Natronlauge; letztere Lsg. gelb ohne Fluorescenz; tannierte Baumwolle wird gelborange gefärbt. Bei Verwendung von *p-Chlorbenzaldehyd* (Kp. 205—220°) entsteht das *Amidotoluchlorphenylnaphtakridin*, dem Amidotoluphenylnaphtakridin sehr ähnlich; die Salze sind etwas leichter l. in mit Essigsäure angesäuertem W., u. die Färbungen auf tannierter Baumwolle sind etwas orangestichiger.

Das bei Verwendung von *β-Oxy-α-naphtaldehyd* entstehende *Amidotolu-β-oxynaphtylnaphtakridin* bildet aus Eg. gelbe Nadeln, F. 220° (unkorr.); l. in Eg. mit gelboranger Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid schmutzig blaugrau wird; verd. Natronlauge löst es mit rein gelber Farbe. Tannierte Baumwolle wird gelb gefärbt. Mit rauchender Schwefelsäure wird leicht eine aus W. in orangeroten Nadeln krystallisierende Sulfosäure gebildet.

Kl. 22b. Nr. 127766 vom 26/8. 1900. [17/1. 1902].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Naphtalinreihe.* Durch die Kondensation von *Naphtazarin* mit aromatischen Aminen gemäfs Pat. 101525 (vgl. C. **99**. I. 1056) wird die Nüance nur wenig verändert; dies geschieht aber stark bei der Kondensation von dessen Oxydationsprod., dem *Naphtopurpurin* (*1,2,4-Trioxynaphtochinon*, Bull. Soc. Chim. Paris **1900**. 55), welches identisch ist mit dem Farbstoff A des Pat. 82574 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 874 u. C. **95**. II. 1063), mit aromatischen Aminen mit oder ohne Zusatz von Kondensations- oder Verdünnungsmitteln. Die neuen Farbstoffe sind im allgemeinen wenig wasserl. und werden daher durch Behandlung mit Sulfierungsmitteln in die in W. ll. Sulfosäuren übergeführt.

Kondensationsprodukt aus Naphtopurpurin und Anilin, vermutlich das *Monoanilidonaphtopurpurin*, wl. in Anilin, Pyridin und Nitrobenzol, aus Anilin in rotbraunen, prächtig grünglänzenden Nadeln oder Tafeln, die in Anilin sich mit roter, in Pyridin u. Chlf. mit gelbroter Farbe lösen; in konz. Schwefelsäure l. mit violettroter Farbe, die durch Borsäurezusatz etwas in gelbrot umschlägt. Giebt man bei der vorstehenden Kondensation noch salzsaures Anilin hinzu, so erhält man aus Anilin, Pyridin oder Nitrobenzol kleine, bronzefarbene Nadeln oder Prismen, l. in Anilin und Pyridin mit violettblauer, in Chlf. mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die durch Borsäurezusatz keinen wesentlichen Umschlag erleidet. Das Prod. ist vermutlich das *Dianilidonaphtopurpurin;* daneben entsteht zu Anfang der Rk. das vorbeschriebene Monoanilid u. ein in Anilin mit dunkelgrüner Farbe l. Kondensationsprod., welches als Hauptprod. entsteht, wenn Borsäure der Reaktionsmasse zugesetzt wird.

In gleicher Weise werden noch erhalten das *Mono-* und das *Di-p-toluidonaphtopurpurin*; auch hier wird durch Zusatz von Borsäure zur Reaktionsmasse ein anderweitiges Kondensationsprod. erhalten. Die aus den so erhaltenen *Anilido-*, bezw. *Toluido-*, bezw. *Xylido-* u. *Naphtalidonaphtopurpurinen*, welche, wie bereits bemerkt, wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit für Färbereizwecke weniger geeignet sind, durch Erwärmen mit Schwefelsäuremonhydrat erhaltenen Sulfosäuren färben ungebeizte Wolle in saurem Bade in roten bis braunen (auch grünen) bis violett-, bezw. violettblauschwarzen Tönen, während die Färbungen der chromgebeizten Wolle mehr dunkle Töne zeigen.

Schlufs der Redaktion: den 13. Januar 1902.

Schtarbanow, P. 311.
Schulze, E. 300.
Schumann, C. 307.
Seidel, H. 318.
Sendtner, R. 332.
Seubert, K. 290.
Slowtzoff, B. 302.
Sollied, P. R. 301.
Stephani, G. 310.
Sternberg, W. 299.
Stockhausen, F. 319.
Strohbach, E. 314. 315. 317.
Sundwik, E. E. 298.
Thibault, E. 327.
Thoms, H. 289.
Ullmann, F. 322. 323.
Utz 336.
Wahl, A. 303.
Walker, J. 314.
Walther, J. 291.
Warth, H. 297.
Wichelhaus, H. 294.
Winterstein, E. 300. 301.
Wohlmuth, J. 327.
Zeynek, R. v. 326.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 20. Januar 1902.

121. C. 9590. **Alkaliamalgam**, Verrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem —. Poul la Cour, Askov b. Vejen, Jütland. 24/1. 1901.

12m. G. 15552. **Strontiumsulfat**, Verfahren zur Umwandlung von — und anderer schwer löslicher Sulfate in die entsprechenden Karbonate. Dr. Fritz Gärtner, Uelzen. 4/4. 1901.

18b. D. 10454. **Metalloxyde**, Verfahren zum Reduzieren von unedlen — und zum Schmelzen des Metalls vermittels heisser Brenngase. R. M. Daelen, Düsseldorf. 12/2. 1900.

22d. L. 15764. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung beständiger —. Dr. Richard Lauch, Uerdingen a. Rh. 22/7. 1901.

22d. S. 14681. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung blauer und violettblauer —. Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris. 21/2. 1901.

30h. T. 7348. **Nebenniere**, Verfahren zur Gewinnung der wirksamen Substanz der —. Jokichi Takamine, New York. 28/1. 1901.

28. Januar 1902.

121. A. 8004. **Elektrolyse**, Verfahren zur — von Salzlösungen mittels freifallender Quecksilberkathode. Otto Arlt, Görlitz 29/4. 1901.

Klasse:

12q. V. 4385. **Chinaalkaloïde**, Verfahren zur Herstellung von Acidylderivaten der —; Zus. zur Anm. V. 4018. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H, Frankfurt a. M. 10/9. 1901.

12q. A. 8307. **2-Amido-4-chlor-5-nitrophenolmethyläther**, Verfahren zur Darstellung des —. Aktien-Gesellsch. für Anilin Fabrikation, Berlin. 24/8. 1901.

22a. A. 6419. **Amidoazoverbindungen**, Verfahren zur Darstellung gemischter —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 2/5. 1899.

22a. B. 29846. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen scharlachroten — aus β-Naphtol und 4 Chlor-2-anisidin. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 14/8. 1901.

29b. Sch. 16389. **Celluloseprodukte**, Verfahren zur Herstellung von in Ammoniak löslichen —. J. P. Bemberg, Baumwoll-Industrie-Gesellschaft, Barmen-Rittershausen. 28/9. 1900.

30h. H. 22224. **Eiweiss**, Verfahren zur Darstellung in Wasser unlöslicher Verbindungen des — mit Substanzen, welche sulfidartig gebundenen Schwefel enthalten. Dr. Otto Helmers, Hamburg. 5/6. 1899.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I

gegr. 1874

Inhaber:

Patentanwalt **Dr. B. Alexander-Katz.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Wilhelm Engelmann in **Leipzig.**

In meinem Verlag ist soeben erschienen:

Briefwechsel

zwischen

J. Berzelius und F. Wöhler.

Im Auftrage der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen

mit einem Commentar von J. von Braun

herausgegeben von

O. Wallach.

Zwei Bände.

I. Bd.: XXII u. 717 S. Mit Berzelius' Bildnis. II. Bd.: 743 S. Mit Wöhler's Bildnis. Broch. M. 40.—. In zwei Halbfranzbänden M. 46.—.

Dieser Briefwechsel der beiden grossen Chemiker umfasst die Jahre 1824—1848, den Zeitraum also, in dem die wissenschaftliche Chemie in Deutschland ihre ersten, reichsten Blüten entfaltete. Die Briefe gewähren einen tiefen Einblick in die Bewegungen dieser bedeutsamen Periode; insbesondere dienen sie jüngeren Chemikern zur Erleichterung des Studiums eines der interessantesten Abschnitte der chemischen Forschung.

W. Ostwald urteilt in der Zeitschrift für physikalische Chemie: „. . . . Unter den mehreren Gaben ähnlicher Art aus der gleichen Zeit ist der vorliegende Briefwechsel eine der wertvollsten" . . . und schliesst seine eingehende Besprechung, indem er „jedem Chemiker, der ein persönliches Interesse an seiner Wissenschaft nimmt, das Studium der beiden Bände wärmstens ans Herz legt".

Gasglühlicht.

Jüngerer, aber schon in der Glühstrumpffabrikation praktisch erfahrener **Betriebschemiker** per sofort gesucht. Off. mit Ref. und Ansprüchen unter **J. M. 5041** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Hiesige Firma sucht ein

chem. Laboratorium,

w. d. Ausführung v. Versuchen übernimmt Adr. unter **J. P. 9855** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Anlagen

zur

Herstellung von Dynamit

baut

J. L. C. ECKELT, Berlin N. 20, Prinzen-Allee 83.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 6.
S. 341—388.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.**

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Max Kaehler und Martini, Neue Laboratoriumsfilterpresse 341. — Purrmann, Bunsenbrenner etc. 341. — F. Janda, Neue Laboratoriumsapparate 341. — Rudolf Woy, Aufschließungsstativ für Stickstoffbestimmungen 342.

Allgemeine und physikalische Chemie. Will G. Hormell, Dielektrizitätskonstanten von Paraffinen 342. — S. B. Christy, Die elektromotorische Kraft der Metalle etc. 342. — Th. Tommasina, Die Existenz von Strahlen, welche Reflexion erleiden, in der von einem Gemisch der Chloride von Barium und Radium ausgehenden Strahlung 342. — G. Wyrouboff, Über die Kolloide 342. — P. Walden und M. Centnerszwer, Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel 343. — Albert Colson, Über die Konstante der Verdünnung der Salzlösungen 344. — Ph. A. Guye u. Ed. Mallet, Kritische Konstanten und Associationsgrad der höheren Kohlenwasserstoffe 344.

Anorganische Chemie. De Forcrand, Bildungswärme des Chlorhydrats 345. — E. P. Perman, Der Einfluß von Salzen etc. auf den Dampfdruck von wässeriger Ammoniaklösung 345. — G. Martin, Ist Argon eine elementare Substanz? 345. — H. Procter Smith, Vanadin etc. 346.

Organische Chemie. Augustus Edward Dixon, Die Einwirkung von Phosphortrithiocyanat auf Alkohol 347. — E. Schulze, Über das Trocknen der Kohlehydrate etc. 348. — W. H. Perkin sen., Die magnetische Drehung einiger polyhydrischen Alkohole, Hexosen etc. 348. — J. Matuschek, Zur Kenntnis des Ferriferrocyanids 349. — N. Zelinsky und N. Lepeschkin, Über Dimethylhexamethylen aus Camphersäure 349. — J. B. Cohen und J. T. Thompson, Die Einwirkung von Natriumhypochlorit etc. 349. — Ferdinando Perucchetti, Einwirkung von Methyldiamido-(2,6-)azobenzol auf Benzaldehyd 349. — Rudolph Bauer u. Alfred Einhorn, Über die Reduktion der m-Amidobenzoësäure 350. — Henry G. Smith, Sesquiterpen der Eucalyptusöle 351. — M. O. Forster und Miss F. M. G. Micklethwait, Stereoisomere Halogenderivate des α-Benzoylcamphers 352. — Herbert E. Burgess und J. F. Child, Die Citronenölindustrie 352. — E. Noelting, Über Ringbildungen etc. 353. — J. T. Hewitt u. S. J. M. Auld, Die Beziehung zwischen der Substitution und Konstitution des Benzolazo-α-naphtols 353. — W. H. Perkin jun., Brasilin etc.

354. — J. Boes, Über bimolekulares Cumaron 355. — Paul Horst, Zur Spaltung des Cocainhydrochlorids etc. 355. — J. J. Dobbie und A. Lauder, Corydalin 356; Die Beziehung des Corydalins zum Berberin etc. 358. — O. Hinsberg, Über mehrgliedrige stickstoffhaltige Ringsysteme 358. — Hugo Schiff, Trennung von Amin- und Säurefunktion in Lösungen von Eiweißkörpern 360.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Viktor Rabs, Zur Trinkwasserdesinfektion mit Chlor 361. — Orla Jensen, Ranzigwerden der Butter 362. — A. Zega, Eßbare Pilze 362. — S. Grimaldi, Fälschungen in Italien etc. 362. — J. van den Berghe, Fälschungen in Belgien 362. — P. Guigues, Verfälschungen von Mennige 363.

Medizinische Chemie. Otto Loewi, Zur Kenntnis des Phloridzindiabetes 363; Über den Einfluß des Camphers etc. 363. — S. Weber, Giftigkeit des Schwefelsäuredimethylesters etc. 364. — Conrad Stich, Urobilin etc. 364. — Erich Meyer, Über die Alkaptonurie 364.

Agrikulturchemie. Oscar Loew, Das Kalken des Bodens etc. 365. — W. May, Versuche über die Beziehungen von Kalk und Magnesia zum Pflanzenwachstum 365. — E. Giustiniani, Wassergehalt des Bodens etc. 365. — Fr. Bayer & Co., Impfung von Ackerböden mit Bodenbakterien 366. — P. P. Dehérain u. E Demoussy, Kultur des Klees etc. 366. — O. Kellner u. O. Böttcher, Vegetationsversuche etc. 366. — C. Pflaumer, Vergleichende Stickstoffdüngungsversuche 367. — Max Fischer, Das lohnendste Maß der Düngung 367. — H. Wilfarth, H. Römer u. G. Wimmer, Einfluß von Kali-, Phosphorsäure- und Stickstoffmangel auf die Zuckerbildung der Rübe 367. — Th. Schloesing fils, Ernährung der Pflanzen mit Phosphor 367. — L. Duclert und R. Sénéquier, Verdaulichkeit der Glucose 368.

Mineralogische und geologische Chemie. Durieu, Analyse steiniger Ablagerungen 368. — H. Baumhauer, Ursprung und die gegenseitigen Beziehungen der Krystallflächen 368. — R. H. Solly, Bleisulfarsenide etc. 368. — J. W. Evans, Die Veränderung des Pyrits etc. 369. — R. Scharizer, Zur Kenntnis der chemischen Konstitution etc. der natürlichen Eisensulfate 369. — P. Zemjatschensky, Der farblose Chlorit etc. 369. — J. H. Pratt, Talk- und Pyrophyllitlagerstätten in Nordcarolina 370. — A. G. Högbom, Das Ragunda-Massiv 370. — K. Dalmer, Zur Kenntnis der Chloritgruppe 371. — H. A. Ward, Der Veraminmeteorit 372.

Analytische Chemie. G. Sellier, Ein neuer Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säuren 372. — Heinrich Popper, Titrierapparat etc. 373. — Kreitling, Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten 373. — G. Lunge, Herstellung der Natriumarsenitlösung für die Maßanalyse 373. — Gustave de Ridder, Bestimmung der organischen Substanz im Wasser 373. — Herm. Noll, Bestimmung der Salpetersäure etc. 374. — F. A. Gooch und O. S. Pulman, Bestimmung der Molybdänsäure 374. — P. N. Raikow, Zur Frage nach dem Chemismus der Halphen'schen Reaktion auf Cottonöl 374. — G. Lunge, Angebliche Reaktion von Brucin auf salpetrige Säure 375. — Alessandro Cutolo, Analyse der Öle 375. — G. Fascetti und F. Ghigi, Nachweis von Margarine in Käse 376. — W. Autenrieth, Verhalten des Morphins etc. bei der Leichenfäulnis 376. — O. Makowko, Quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn nach Jolles 377. — H. Pellet, Methoden der Düngeranalysen 377. — G. Lunge, Zur kalorimetrischen Unters. von Brennmaterialien 378.

Technische Chemie. F. Haber und R. Geipert, Versuche über Aluminiumdarstellung 378. — F. Foerster u. Erich Müller, Über die bei der elektrolytischen Darstellung von Alkalihypochloriten und -chloraten erreichbaren Strom- und Energieausbeuten 379. — C. Haeussermann, Zur Technologie der Anhydridverfahren 380. — C. W. Volney, Die Fabrikation von Salpetersäure 380. — Gustav Rauter, Reduktions- und Oxydationsvorgänge im schmelzenden Glase 380. — Rafael Granja, Die Fabrikation von Zinnfolie und Flaschenkapseln 381. — L. Magnier de la Source, Zum Gipsen des Weines 381. — N. Petkow, Bulgarische Weine 381. — Dunbar, Reinigung von Zuckerfabrikabwässern etc. 381. — Niederstadt, Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 381. — Harry Smith, Die Einwirkung von Licht auf farbige Messinglacke 382. — E. Valenta, Zur Bestimmung der Deckkraft von Druckfarben 382. — E. Leidié, Unters. einer alten Tinte 383. — E. Siermann, Zur Destillation der Holzabfälle 383. — Ernst Schmatolla, Über Rauchentstehung etc. 383.

Bibliographie 383. — **Patente** 385.

Namenregister.

Auld, S. J. M. 353.
Autenrieth, W. 376.
Bauer, R. 350.
Baumhauer, H. 368.
Bayer & Co., F. 366.
Berghe, J. van den 362.
Boes, J. 355.
Böttcher, O. 366.
Burgess, H. E. 352.
Centnerszwer, M. 343.
Child, J. F. 352.
Christy, S. B. 342.
Cohen, J. B. 349.
Colson, A. 344.
Cutolo, A. 375.
Dalmer, K. 371.
Dehérain, P. P. 366.
Demoussy, E. 366.
Dixon, A. E. 347.
Dobbie, J. J. 356. 358.
Duclert, L. 368.
Dunbar 381.
Durieu 368.
Einhorn, A. 350.
Evans, J. W. 369.
Fascetti, G. 376.
Fischer, M. 367.
Foerster, F. 379.
Forerand, De 345.
Forster, M. O. 352.
Geipert, R. 378.
Ghigi, F. 376.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. Nr. 6. 5. Februar.

Apparate.

Max Kaehler und **Martini**, *Neue Laboratoriumsfilterpresse.* Vff. beschreiben eine neue, aus Porzellan gefertigte Laboratoriumsfilterpresse, der grofse Vorzüge gegenüber den bisherigen Filtrierapparaten nachgerühmt werden. Sie ist für h. u. k. Fll., wie kons. SS. gleich brauchbar, gestattet leichtes Auswaschen des Prefskuchens u. ist von den Vff. zu beziehen. (Chem.-Ztg. **25**. 1162—63. 25/12. 1901. Berlin.) Woy.

Purrmann, *Bunsenbrenner mit stellbarer Pistonöffnung.* Die Reguliervorrichtung des Brenners (Fig. 30) besteht aus einer feststehenden Nadel u. einem niederschraub-

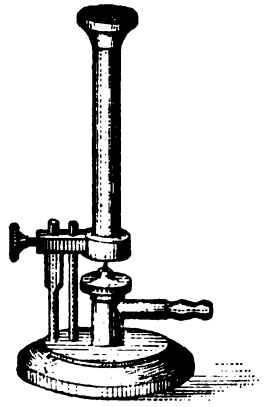


Fig. 30.

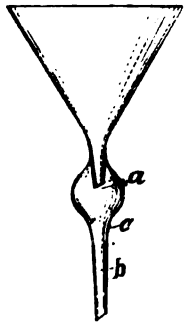


Fig. 31.

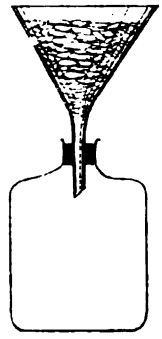


Fig. 32.

baren, mit der Gasaustrittsöffnung versehenen Teile, welcher konisch gebohrt ist. Durch seine Einstellung kann der Gasaustritt auf das Genaueste geregelt werden. Der für Steinkohlen-, wie für Ölgas gleich brauchbare Brenner ist bei J. H. Büchler Breslau erhältlich. (Chem.-Ztg. **26**. 11. 1/1.) Woy.

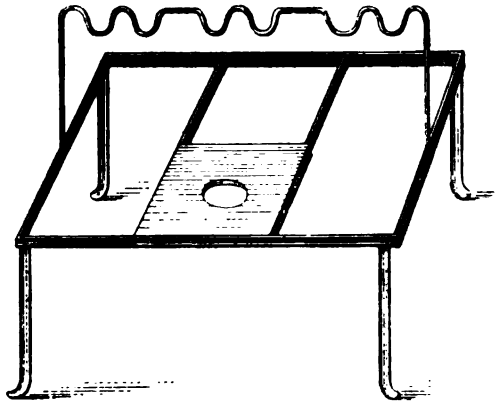


Fig. 33.

F. Janda, *Neue Laboratoriumsapparate.* 1. Schnellfiltriertrichter. Beim Abtropfen der Fl. von *a* (Fig. 31) füllt sich das Röhrchen *c b*, u. es entsteht momentan in der 1,5 cm weiten Kugel eine Luftverdünnung, die ein relativ schnelleres Filtrieren zur Folge hat. — 2. Chlorcalciumexsikkator. Die aus-

gezogene kondensierte Luftfeuchtigkeit tropft (Fig. 32) in Gläschen ab. Ein solcher Exsikkator hat den Vorteil, daſs das Chlorcalcium nicht so schnell zerfliefst. (Chem.-Ztg. 26. 28. 8/1.) Woy.

Rudolf Woy, *Aufschlieſsungsstativ für Stickstoffbestimmungen.* Vf. bedient sich seit Jahren eines ähnlichen Gestells mit seitlicher Stütze (Fig. 33) wie es kürzlich Allihn (S. 90) beschrieben hat. Als Unterlagen für die Kolben dienen Asbestpappscheiben mit kreisförmigem Ausschnitt von 5 cm Durchmesser. Die Aufschlieſsung wird im Jenaer 300 ccm-Rundkolben von Anfang an über direkter Flamme vorgenommen. (Chem.-Ztg. 26. 28—29. 8/1.) Woy.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Will G. Hormell, *Dielektrizitätskonstanten von Paraffinen.* Auſser Mitteilungen von physikalischem Interesse enthält die Arbeit Angaben über die Dielektrizitätskonstanten verschiedener Paraffine; diese sind umso gröſser, je höher die F. sind. Für ein gegebenes Paraffin wächst die Dielektrizitätskonstante mit dem D. Sie wächst schnell von einer Temperatur von 20° über dem F. bis zu einer Temperatur von 30° unter dem F. Die Dielektrizitätskonstante wächst, wenn die Wellenlänge abnimmt; sie ist für kurze Lichtwellen gröſser als für kurze elektrische Wellen, und sie läſst sich nicht aus Cauchy's Formel berechnen. (Philos. Mag. [6] 3. 52—67. Januar Harvard University.) Bodländer.

S. B. Christy, *Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen.* (Schluſs von S. 157.) Es wird der Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft des Goldes in Cyanidlegg. und der Geschwindigkeit der Auflösung des Goldes in diesen Legg. diskutiert, wobei der Vf. sich auf den Boden der Dissociationstheorie stellt. Durch die Messung von Ketten, bei denen zwei Goldstreifen in Cyankaliumlegg. standen, von denen nur eine von Sauerstoff durchströmt oder mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt war, ergab sich, daſs der Sauerstoff, indem er Hydroxylionen bildet, die Auflösung des Goldes erleichtert. Es flieſst der Strom in der Leg. von der sauerstofffreien zur sauerstoffhaltigen Leg. Bei Wasserstoffsuperoxyd als Depolarisator löst sich zuweilen trotz der Lokalwirkung in der nicht mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Leg. mehr Gold in der geschlossenen Kette als in der anderen. Es werden die experimentellen und theoretischen Unterss. über den Cyanidprozess von Maclaurin u. Bodländer im zustimmenden Sinne diskutiert. (Elektrochem. Ztschr. 8. 221—31.) Bodländer.

Th. Tommasina, *Die Existenz von Strahlen, welche Reflexion erleiden, in der von einem Gemisch der Chloride von Barium und Radium ausgehenden Strahlung.* Die Reflexion der Radiumstrahlen wurde dadurch nachgewiesen, daſs das Radiumpräparat vor einen konkaven, parabolischen Metallspiegel gebracht wurde, welcher auf ein geladenes Goldblattelektrometer gerichtet wurde. Die Entladung des positiv oder negativ geladenen Elektrometers erfolgte durch das Präparat mit dem Spiegel doppelt so stark als ohne ihn, während der Spiegel selbst ohne Präparat fast einflufslos war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 1299—1301. [30/12.* 1901]) Bodl.

G. Wyrouboff, *Einige Bemerkungen über die Kolloide.* Vf. wendet sich gegen die von Posternak in Ann. Inst. Pasteur 15. entwickelte neue Theorie, welche alle charakteristischen Eigenschaften der Kolloide erklären will. Nach dieser Theorie sind die Partikel der Kolloide, die „Micellen", durch auſserordentliche Elastizität ausgezeichnet, demzufolge sie unter bestimmten Einflüssen ihr Volum zu ändern

vermögen. Solange dies Volum eine bestimmte Größe nicht überschreitet, sind sie l., anderenfalls unl. SS., Alkalien und Salze enthalten, wenn sie in W. gel. sind, nicht dissociierte Moleküle und Ionen; während nun erstere sich an der Oberfläche der Micellen festsetzen und diese gegen jedwede Umwandlung schützen, haben die Ionen im Gegenteil das Bestreben, das Volum der Micellen zu verringern u. so die Leg. des Kolloids herbeizuführen. So kommt es, daß die Kolloide von verd., dissociierten Agentien gel., von konz. dagegen niedergeschlagen werden, und daß in diesem Nd. stets größere oder geringere Mengen des die Fällung bewirkenden Körpers enthalten sind; die nicht dissociierten Moleküle des letzteren haften an der Oberfläche der Micellen u. müssen demgemäß in den Nd. mitgerissen werden.

Vf. zeigt zunächst am Beispiel des Metatboriumoxyds u. der Sulfochromsäure, daß die Posternak'sche Theorie auf anorganische Kolloide keine Anwendung finden kann. Diese Verbb. enthalten, wenn sie aus kolloidaler Leg. durch HCl oder sonstige Agentien niedergeschlagen werden, keine Spur des Körpers, durch welchen die Fällung erfolgt, es sei denn, daß die Möglichkeit zur B. einer neuen chemischen Verb. gegeben ist; sie gehorchen durchaus den allgemeinen chemischen Gesetzen u. speziell dem Gesetz der konstanten Proportionen. Auch das Verhalten derjenigen organischen Kolloide, die ursprünglich in W. l. sind, entspricht der Theorie Posternak's nicht. Nach Posternak umgeben die nicht dissociierten Moleküle der SS. und Alkalien die Micellen des Kolloids und hindern dadurch die Umformung derselben; hiernach müßten die in W. l. Kolloide auch bei Zusatz konz. SS. l. bleiben, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Was endlich die unl. Albuminoide betrifft, so sind diese bekanntlich durch ein sehr hohes Molekulargewicht ausgezeichnet; wenn nun derartige Substanzen aus kolloidaler Leg. durch eine S. niedergeschlagen werden, und im Nd. geringe Mengen dieser S. sich wiederfinden, so kann man sehr wohl annehmen, daß diese letztere eine ganz bestimmte chemische Verb. mit dem Kolloid eingegangen ist; auch hier ist die Aufstellung einer neuen Theorie überflüssig und ungerechtfertigt.

Die Kolloide zeigen chemisch keinerlei Abweichungen von dem Verhalten der Krystalloide, nur ihr physikalischer Bau ist ein eigenartiger. Nach Ansicht des Vf.'s bestehen die Partikel der Kolloide aus einer bestimmten Anzahl krystallinischer Partikel, die sich zu einem komplizierten Gebäude zusammenfügen; hierüber hofft Vf. durch Experimentalunters. Klarheit zu erlangen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 1016—22. 20/12. 1901.) Henle.

P. Walden u. **M. Centnerszwer**, *Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2862; C. **99**. II. 1089.) Das bestuntersuchte Lösungsmittel, das W., hat amphoteren, das fl. Ammoniak hat basischen Charakter. Die Vff. wollten das Verhalten des fl. Schwefeldioxyds als eines Lösungsmittels von saurem Charakter prüfen. Reines Schwefeldioxyd hat bei 0° die Leitfähigkeit $0{,}9 \cdot 10^{-7}$, also eine größere als W. und eine kleinere als fl. Ammoniak. Die Vff. glauben, daß die Leitfähigkeit durch die Dissociation in die Ionen $\overset{++}{S}O$ oder $\overset{++++}{S}$ und $\overset{--}{O}$ bedingt sei. Die Annahme positiver Schwefelionen wird durch die Thatsache gestützt, daß auch Tellur im Tellurtetrachlorid, welches im geschmolzenen Zustande gut leitet, wahrscheinlich vierwertige positive Ionen bildet. Bei Verdünnungen zwischen $v = 8$ und $v = 2048$ wurde bei 0° die Leitfähigkeit der Lgg. folgender Salze in fl. SO_2 untersucht: KJ, KBr, KCNS, NaJ, NH_4J, NH_4CNS, RbJ, $N(CH_3)H_3Cl$, $N(CH_3)_2H_2Cl$, $N(CH_3)_3HCl$, $N(CH_3)_4Cl$, $N(CH_3)_4Br$, $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)H_3Cl$, $N(C_2H_5)_2H_2Cl$, $N(C_2H_5)_3HCl$, $N(C_2H_5)_4J$, $N(C_7H_7)H_3Cl$, $S(CH_3)_3J$. Einige Salze leiten in SO_2 besser, die meisten leiten schlechter als in W., es bestehen in den Leitfähigkeiten der einzelnen Salze größere Unterschiede als in wss. Lgg. Die molekulare Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung zu; sie erreicht auch bei der Verdünnung 2048 noch

nicht ihren Grenzwert. Die Zunahme der Leitfähigkeit bei gleicher Zunahme der Verdünnung ist bei den verschiedenen Salzen verschieden. Es gilt für die Leitfähigkeit das OSTWALD'sche Verdünnungsgesetz nicht und nur in einigen Fällen die Formel von RUDOLPHI oder VAN'T HOFF. Daſs komplexe Salze sich in SO_2-Lagg. bilden geht daraus hervor, daſs Jod, HgJ_2, CdJ_2 sich in Ggw. von KJ oder RbJ leichter als in ihrer Abwesenheit in SO_2 l. Die Lagg. der komplexen Verbb. leiten besser als ihre Muttersubstanzen.

Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Leitfähigkeit der Lagg. in SO_2 nur bis zu einem Maximum zu, um bei weiterer Temperaturerhöhung abzunehmen und bei der kritischen Temperatur Null zu werden, obwohl auch noch oberhalb der kritischen Temperatur die Salze im SO_2 gelöst bleiben. Daraus folgern die Vff., daſs ganz allgemein die elektrolytische Dissociation der gelösten Stoffe an den flüssigen Aggregatzustand geknüpft ist. Für das Auftreten der Ionenspaltung und der Leitfähigkeit erblicken die Vff. auſser in der Gröſse der Dielektrizitätskonstante, dem Vorhandensein ungesättigter Valenzen im Lösungsmittel, der Medialenergie desselben u. seinem Associationsgrad auch in der Oberflächenspannung eine bestimmende Gröſse. Es ergiebt sich, daſs im allgemeinen die gehobene Molekülzahl und die latente Verdampfungswärme der Dielektrizitätskonstante parallel gehen, ohne daſs diese Gröſsen einander, oder daſs eine von ihnen der dissocierenden Kraft genau proportional wären. Wahrscheinlich ist letztere auch von der Natur des gelösten Elektrolyten bedingt.

Um das Molekulargewicht der in SO_2 gelösten Stoffe aus der Erhöhung des Kp. von SO_2 bestimmen zu können, muſste die Verdampfungswärme des fl. SO_2 bekannt sein. Aus der Dampfspannungskurve des fl. SO_2 ergiebt sich die latente Verdampfungswärme zu 92,45 cal.; der direkt beobachtete Wert ist 91,7, resp. 91,2. Die molekulare Siedepunktserhöhung berechnet sich daraus nach der VAN'T HOFF'schen Formel zu 15,0. Dieser Wert macht es wahrscheinlich, daſs das fl. SO_2 monomolekular ist, welches Resultat auch durch die Beobachtungen von GRUNMACH über die Oberflächenspannung des fl. SO_2 bestätigt wird. Die Siedepunktserhöhung der Lösung folgender Nichtelektrolyte in SO_2 ergiebt, daſs diese in SO_2 monomolekular sind: Toluol, Acetanilid, Naphtalin, Weinsäurediisobutylester und Pikrinsäure-β-naphtol. Dagegen sind die Elektrolyte in SO_2 meist polymerisiert. Die Werte von i nehmen bei den Salzen, bei denen sie gröſser als 1 sind, mit steigender Verdünnung ab, während sie bei zunehmender Verdünnung bei denjenigen Salzen wachsen, bei denen sie bei geringer Verdünnung kleiner als 1 sind. Die Polymerisation ist für Rhodanide und Jodide am gröſsten; diese Salze enthalten mindestens vervierfachte Moleküle. Wegen des unbekannten Grades der Polymerisation, ist es nicht möglich, eine Übereinstimmung zwischen den aus der Leitfähigkeit bestimmten Werten von α und den von i aus der Siedepunktserhöhung ermittelten nachzuweisen. Es scheint, daſs nicht nur eine Association der Salzmoleküle unter einander, sondern auch eine solche mit den Molekülen des Lösungsmittels stattfindet, und daſs dieses Verhalten für alle nichtwässerigen Lagg. gilt. (Bull. Acad. St. Pétersb. [5] **15**. 17—119 Riga. Juni 1901.) BODLÄNDER.

Albert Colson, *Über die Konstante der Verdünnung der Salzlösungen.* (Vgl. C. r. d l'Acad. des sciences **133**. 585; C. **1901**. II. 1109.) Die Temperatur, bei welcher die Verdünnungswärme einer Salzlsg. Null ist, ist von der Konzentration der Lsg. unabhängig und eine für das Salz charakteristische Konstante. Sie wurde nach einer genaueren Methode als früher bestimmt. Für NaCl ist die Temperatur 52°, für KCl 64,5°, für $NaNO_3$ 116°, für KNO_3 122°. Der Vf. beabsichtigt zu prüfen, ob eine ähnliche Regel auch für die Hydrate gilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1207—9. [23/12.* 1901.].) BODLÄNDER.

Ph. A. Guye und **Ed. Mallet**, *Kritische Konstanten und Associationsgrad der*

höheren Kohlenwasserstoffe. Es wurden die kritischen Konstanten für *Durol, Diphenylmethan, Biphenyl* und *Naphtalin* bestimmt und daraus die Größen a und b der Gleichung von VAN DER WAALS berechnet. Zur Entscheidung, ob diese KW-stoffe im flüssigen Zustande monomolekular oder polymerisiert sind, wurde das Verhältnis der Molekularrefraktion zum kritischen Koeffizienten (kritische Temperatur durch kritischen Druck), das Verhältnis der kritischen beobachteten zur berechneten Dichte und der Ausdruck:

$$f = \frac{\log. p_c - \log. p}{T_c - T} \cdot T$$

berechnet, worin T_c und p_c kritische Temperatur u. Druck, T den Kp. in absoluter Zählung bei dem Druck p bedeutet. Die Berechnung ergab, daſs die vier KW-stoffe im flüssigen und gasförmigen Zustande zwischen dem Kp. und der kritischen Temperatur monomolekular sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1287—90. [30/12.* 1901.].) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

De Forcrand, *Bildungswärme des Chlorhydrats.* Bei der Auflösung des Chlorhydrats in W. erhält man konstante Zahlen der Wärmetönung, während die Auflösung des gasförmigen Chlors je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Zahlen ergiebt. Die Versuchsergebnisse der Auflösungswärme des Chlorhydrats müssen aber noch dafür korrigiert werden, daſs das Chlorhydrat nicht rein, sondern eine breiige M. ist, die neben dem festen Hydrat noch viel Chlorwasser enthält. Unter Berücksichtigung dieser Beimengung erhält man:

$$Cl_2 \text{ (Gas)} + n H_2O \text{ (flüssig)} = Cl_2 \cdot n H_2O \text{ (fest)} + 18{,}57 \text{ cal.}$$

Man kann die Bildungswärme des Chlorhydrats auch aus den Kurven seiner Dissociationsspannung berechnen. Die Beobachtungen von ISAMBERT, ROOZEBOOM und LE CHATELIER führen zu dem Mittelwert 18,06, woraus sich als endgültiger Mittelwert 18,36 ergiebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1304—6. [30/12.* 1901.].) BODLÄNDER.

E. P. Perman, *Der Einfluſs von Salzen und anderen Substanzen auf den Dampfdruck von wässeriger Ammoniaklösung.* Vf. hat den Einfluſs von Harnstoff, Mannit, Kaliumsulfat, Ammoniumchlorid und Kupfersulfat auf den Dampfdruck von wässeriger Ammoniaklsg. nach einer Methode, ähnlich der kürzlich (J. Chem. Soc. London **79**. 725; C. **1901**. I. 813; II. 85) für Na_2SO_4 beschriebenen untersucht. Er beabsichtigte festzustellen: 1. den Einfluſs von Substanzen auf den Dampfdruck, welche keine direkte chemische Einw. auf NH_3 ausüben; 2. den Einfluſs des Anwachsens der Temperatur auf Kupfersulfatammoniaklösung, und 3. wollte er Beweis für oder gegen die Existenz von Hydraten in Lsg. erhalten.

Aus seinen Unterss. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Salze der Alkalien haben einen groſsen Einfluſs auf das Anwachsen des Druckes, andere Substanzen dagegen, welche keine direkte chemische Einw. ausüben, nur einen kleinen oder gar keinen. 2. Kupfersulfat bildet in Lsg. mit Ammoniak komplexe Verbb., welche beim Erhitzen leicht zerfallen, besonders wenn der Gehalt an Kupfersulfat nur gering ist. 3. Der Einfluſs des Kaliumsulfats auf das Anwachsen des Druckes ist ähnlich dem des Natriumsulfats. Da Kaliumsulfat ohne W. krystallisiert, liegt wenig Grund vor, die Existenz eines Hydrats anzunehmen; es dürfte daher keins von beiden Sulfaten in Lsg. als Hydrat vorhanden sein. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 261—62. 4/1. 1902. [19/12.* 1901.].) FAHRENHORST.

G. Martin, *Ist Argon eine elementare Substanz?* Der einzig sichere Beweis für

die elementare Natur eines Körpers liegt in der chemischen Natur seiner Verbb. mit anderen Elementen, kann aber nicht auf rein physikalischem Wege erbracht werden. Durch physikalische Methoden nicht zu unterscheidende Elemente charakterisieren sich stets doch dadurch, daſs jedes seine besondere Reihe von Verbb. liefert. Dies Charakteristikum fehlt aber dem Argon und seinen Begleitern, und der Beweis für ihre elementare Natur beruht zur Zeit nur auf physikalischen Methoden. Diese aber können nicht beweisen, daſs diese „Elemente" wirklich einheitliche Substanzen und nicht Mischungen nahe verwandter Elemente sind. Bestände z. B. Argon aus einem Gemisch von drei einatomigen Gasen ähnlicher Natur, deren Atomgewichte sich voneinander nur durch Bruchteile einer Einheit unterschieden, so würde man durch physikalische Methoden die Mischung nicht von einem Element unterscheiden oder in ihre Bestandteile trennen können.

Vor allem treffen wir in der achten Gruppe des periodischen Systems nahe zusammenstehende Elemente von sehr ähnlichem Atomgewicht und analogen Eigenschaften. So wächst z. B. in der vierten Reihe, wenn wir vom Kalium zum Nickel mit zunehmendem Atomgewicht fortschreiten, die Ähnlichkeit zwischen den aufeinander folgenden Elementen stetig an. Die beiden letzten Elemente der Reihe, Co und Ni, sind im Atomgewicht und den meisten Eigenschaften nahezu identisch. Dasselbe treffen wir auch in anderen Reihen, die in der achten Gruppe mit so ähnlichen Elementen enden, daſs diese als „Triaden" gruppiert werden. Wenn jedes von RAMSAY's „Elementen" wirklich aus drei vereinigten Substanzen bestände, so würde die achte Gruppe des periodischen Systems ihren besonderen „triadischen" Charakter verlieren und in drei verschiedene Gruppen aufspalten — eine in letzter Zeit nicht selten erwogene Möglichkeit. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 259—60. 4/1. 1902. [19/12.* 1901.].) FAHRENHORST.

H. Procter Smith, *Vanadin, seine Extraktion und Anwendung.* Vf. giebt zunächst einen kurzen Überblick über die Geschichte, das Vorkommen und die Eigenschaften des Vanadins und beschreibt dann die Methode der Darst. des Vanadins aus dem hauptsächlichsten Erze, dem vanadinsauren Blei.

Das reine Metall kann wegen der Leichtigkeit, mit der es sich oxydiert, nur schwierig erhalten werden. Deshalb wird gewöhnlich die Legierung mit Fe, das Ferrovanadin, dargestellt. Der Prozeſs zerfällt in zwei Teile, und zwar: 1. die Behandlung des Erzes zur Abscheidung des Bleies u. Darst. eines Fe u. Vd als Oxyde enthaltenden Nd. und 2. die Reduktion des Oxydgemisches zum Ferrovanadin. Die Aufschlieſsung des Erzes geschieht durch Schmelzen mit Salpeterkuchen, dem Retortenrückstande bei der Salpetersäurefabrikation. Der Schmelzkuchen wird pulverisiert und in W. aufgeschwemmt. In die durch Wasserdampf erwärmte Fl. werden Eisenplatten gehängt und 3—4 Stunden lang wird gerührt. Beim Stehen scheidet sich dann ein weiſser Nd. aus, der aus $PbSO_4$, SiO_2 und unzersetztem Erze besteht. Die überstehende Fl. ist dunkelgrün bis blau gefärbt und enthält ein Doppelsalz, $Na_2SO_4 + VO_2(SO_4)_2$. Auch $VO \cdot OH \cdot SO_4$ und etwas HVO_3 sind gegenwärtig. Der Zusatz von Eisen hat den Zweck, etwa vorhandenes Vanadat zu Vanadinsalz zu reduzieren. Aus der klaren Fl. werden dann durch 25%ig. NaOH Fe und V als Hydroxyde ausgefällt u. diese abfiltriert. Sind im Filtrate noch Spuren V als Vanadat enthalten, so lassen sich diese nach dem Ansäuern mittels HCl durch H_2O_2 leicht nachweisen. Es entsteht eine wahrscheinlich durch die B. eines Hexavanadats bedingte, rote Färbung. Aus dem Nd. müssen auf Filterpapier die Natriumsalze möglichst vollständig ausgewaschen werden, was ziemlich lange Zeit beansprucht. In eisernen Trögen wird der Nd. getrocknet. Er enthält dann ca. 18% V_2O_5 und 77% Fe_2O_3.

Die Reduktion geschieht entweder durch Schmelzen eines Gemisches aus 8 Tln.

der trockenen Oxyde, 2 Tln. Holzkohlen und 1 Tl. Aluminium in einem elektrischen Ofen oder mittels fein verteilten Aluminium nach Art des GOLDSCHMIDT'schen Verf. Die Konstruktion der Öfen ist durch Abbildungen erläutert und die Ausführung der Prozesse beschrieben. Das erhaltene Ferrovanadin enthält 15—17% Vanadin. Es wird in ähnlicher Weise wie Ferrochrom, Ferronickel etc. zur Fabrikation von Stahl benutzt. Vf. beschreibt eine Reihe von Versa., die angestellt wurden, um den Einfluſs des Vanadins auf die Eigenschaften des Stahls festzustellen. Dieselben zeigen, daſs durch Vanadin die Zugfestigkeit und bei Anwendung des Temperverfahrens die Dehnbarkeit bedeutend erhöht wird.

Zur Bestimmung des Vanadins wendet Vf. die folgenden Methoden an. 1. In Erzen, die Pb, Cu, Fe etc. führen. Eine ca. 0,05 g metallisches Vanadin enthaltende Menge Erz wird in einer kleinen Menge kons. HCl gelöst, die Lsg. auf ca. 250 ccm verd. und durch H_2S vollständig ausgefällt. Der Nd. wird nochmals in etwas HNO_3 gelöst und die verd. Lsg. von neuem durch H_2S ausgefällt. Der Nd. wird abfiltriert und ausgewaschen. Die Filtrate enthalten das V. Dieselben werden in einem geräumigen Platintiegel zur Trockene verdampft und die trockene Masse mit einem Gemisch aus 2 Tln. Na_2CO_3 und 1 Tl. KNO_3 20—30 Minuten lang geschmolzen. Die Schmelze wird mit h. W. ausgezogen und der Nd. mit h. W. ausgewaschen. Das Filtrat wird mit verd. H_2SO_4 schwach angesäuert, und nach dem Vertreiben der Stickoxyde durch gelindes Erwärmen wird auf ca. 400 ccm verd. In der Fl. werden ca. 3 g kystall. Na_2SO_3 gelöst und gekocht, bis kein Geruch nach SO_2 mehr wahrzunehmen ist. Dann titriert man, noch heiſs, mit $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$, bis eine schwach rosa Färbung $^1/_2$ Minute lang bestehen bleibt. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:

$$2KMnO_4 + 5V_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5V_2O_5 + 3H_2O.$$

102,5 g Vanadin erfordern 16 g Sauerstoff.

2. In Legierungen, wie Ferrovanadinstahl etc. Die ca. 0,05 g V entsprechende Menge der Legierung wird in der gerade ausreichenden Menge HCl gelöst, mit $KClO_3$ oxydiert, im Platintiegel verdampft, mit Schmelzmischung geschmolzen und weiter in der oben beschriebenen Weise behandelt. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1183—88. 31/12. [6/12.*] 1901. Manchester.) ALEXANDER.

Organische Chemie.

Augustus Edward Dixon, *Die Einwirkung von Phosphortrithiocyanat auf Alkohol.* In einer kurzen Mitteilung (J. pr. Chem. **7**. 474; C. **73**. 775) hat LÖSSNER festgestellt, daſs Phosphortrichlorid bei Einw. auf eine alkoh. Lsg. von Kaliumthiocyanat eine in feinen Nadeln krystallisierende Verb. der Zus. $C_9H_{12}N_4S_4O$ hervorbringt. Aus kürzlich erhaltenen Resultaten (J. Chem. Soc. London **79**. 541; C. **1901**. I. 825; II. 1001) glaubte Vf. annehmen zu müssen, daſs LÖSSNER's Verb. durch Zers. von Phosphortrithiotriurethan, $P(NH\cdot CS\cdot OC_2H_5)_3$, entsteht, dessen B. durch Vereinigung von Phosphortrithiocyanat, $P(SCN)_3$ oder $P(NCS)_3$, mit dem als Lösungsmittel gebrauchten Alkohol erwartet werden könnte. Um dies zu beweisen, wurden letztere beiden Substanzen in trockener Bzl.-Lsg. zusammengebracht.

Hierbei konnte weder Phosphortrithiotriurethan, noch LÖSSNER's Verb. identifiziert werden: es wurde Thiocyansäure ausgetrieben, und die zurückbleibende Fl. in eine ölige, Phosphor enthaltende S. und Isopersulfocyansäure getrennt.

Phosphortrichlorid reagiert mit alkoh. Kaliumthiocyanat heftig unter Abscheidung von KCl und Entw. von Thiocyansäure; aus der restierenden öligen Fl. wurde Isopersulfocyansäure abgeschieden, doch konnte keine Spur der Verb. $C_9H_{12}N_4S_4O$ entdeckt werden. Wie Vf. vermutet, entsteht die bei beiden Rkk. in relativ klein

Menge auftretende Isopersulfocyansäure durch Einw. der Mineralsäure auf die gleichzeitig freiwerdende Thiocyansäure.

Benzylalkohol reagiert mit Phosphortrithiocyanat sehr leicht; aber ebensowenig wie bei Äthylalkohol konnte das Vorhandensein eines Salzes der Phosphortrithiotricarbaminsäure, $P(NH \cdot CS \cdot OH)_3$, nachgewiesen werden. Wenn sich derartige Verbb. hierbei überhaupt bilden, so werden sie wahrscheinlich sehr leicht sofort wieder hydrolysiert. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 260—61. 4/1. 1902. [19/12.* 1901.].)

FAHRENHORST.

E. Schulze, *Über das Trocknen der Kohlehydrate und über die Bestimmung ihres Krystallwassergehaltes.* Bei Aufstellung der Formel von Kohlehydraten aus dem Ergebnis der Elementaranalyse ist die Kenntnis ihres Krystallwassergehaltes unbedingt erforderlich. Bei einigen Kohlehydraten, so der Maltose, Stachyose, Melitose (Raffinose), Lupeose, Sekalose läfst sich der Wassergehalt am sichersten durch Erhitzen auf 100° in einem trockenen Luft- oder Wasserstoffstrom bestimmen. Melitose mufs zuerst bei 75° getrocknet werden, weil sie sonst schmilzt und ihr W. nicht mehr völlig abgiebt. Milchzucker dagegen mufs höher, auf 130°, erhitzt werden. Wo der Wassergehalt eines Kohlehydrats nicht völlig sicher gestellt ist, bleibt auch seine Formel unsicher. (Chem.-Ztg. **26**. 7—8. 1/1. Zürich.) WOY.

W. H. Perkin sen., *Die magnetische Drehung einiger polyhydrischen Alkohole, Hexosen und Disaccharids.* Die Unters. wurde in der Absicht unternommen, aus der magnetischen Drehung der Zucker einen Anhaltspunkt für den Grund ihrer Bi- oder Multirotation zu gewinnen. Ebenso wurden einige polyhydrische Alkohole geprüft, um vielleicht Werte zu erhalten, aus denen die wahrscheinlichen Werte für die verschiedenen Zucker berechnet werden könnten.

Die gewonnenen Resultate zeigten für Glucose und Fruktose die Unhaltbarkeit der Annahme, dafs Birotation durch Hydratation veranlafst sei. Die magnetischen Drehungswerte sind zu niedrig für Substanzen, welche die diesen Zuckern gewöhnlich zugeschriebene Aldehyd-, resp. Ketonkonstitution besitzen, entsprechen aber Verbb., welche ein O-Atom wie im Äthylenoxyd oder den Laktonen gebunden haben, von denen alle niedrige Werte liefern. Dies entspricht der Annahme von LOWRY (J. Chem. Soc. London **75**. 215), dafs Glucose, wenn sie in Lsg. ist u. den gröfsten Umlagerungsbetrag erreicht hat, im wesentlichen in einer isomeren Form existiert, deren wahrscheinlichste Konstitution, nach der magnetischen Drehung zu urteilen, der ursprünglich von TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 92; C. **83**. 681) für trockene Glucose vorgeschlagenen Formel $CH_2OH \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot OH$ (O-Brücke) entspricht. Leicht modifiziert kann sie ebenso die Konstitution der Fruktose in isomerer Form repräsentieren.

Saccharose kann betrachtet werden als entstanden aus Glucose und Fruktose, beide in ihren isomeren Formen, unter Austritt von W., so dafs ihre Konstitution die von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2405; C. **93**. II. 584) vorgeschlagene ist. — Maltose und Laktose, welche beide Birotation und Reduktionsfähigkeit zeigen, scheinen analoge Struktur zu haben, u. die von FISCHER (l. c.) für Laktose vorgeschlagene ist praktisch auf beide anwendbar; doch ist ihre Konstitution verschieden von der der Saccharose. Sie sind daher beide aus einem Molekül Glucose, resp. Galaktose in der isomeren Form plus einem Molekül Glucose in der gewöhnlichen oder Aldehydform unter Austritt von W. gebildet, wobei der aldehydische Teil in gröfserer oder kleinerer Ausdehnung isomere Umlagerung erleidet, wenn die Disaccharide in W. gelöst werden; auf diese Weise läfst sich das Vorhandensein der Birotation bei diesen Verbb. erklären. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 256. 4/1. 1902. [19/12. 1901.*].)

FAHRENHORST.

J. Matuschek, *Beiträge zur Kenntnis des Ferriferrocyanids.* Gelbes Blutlaugensalz setzt sich mit Oxalsäure gekocht nach der Formel um:

$$7\,Fe(CN)_3 \cdot 4\,KCN + 28(COOH)_2 + 2\,O = [Fe(CN)_6]_2(Fe_3)_2 + 24\,HCN + 28(CO)_2HK + 2\,H_2O.$$

Der Luftsauerstoff nimmt an der Rk. teil. Die Farbe des amorphen Rk.-Prod. ist von der Konzentration der Lsg. und der Temperatur der Fällung abhängig, sie variiert von einem milden Dunkelblau, das in zusammenhängenden Stücken Kupferglanz zeigt, bis prachtvoll Dunkelviolett mit Kupferglanz. Das Prod. ist also besser als „Pariser Blau" zu bezeichnen. Verss., das Prod. aus HCl krystallinisch zu erhalten, mislangen. (Chem.-Ztg. **26**. 41—43. 11/1. Trautenau.) Woy.

N. Zelinsky und **N. Lepeschkin**, *Über Dimethylhexamethylen aus Camphersäure.* (Liebig's Ann. **319**. 303—23. — C. **1902**. I. 33.) Heller.

J. B. Cohen u. **J. T. Thompson**, *Die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Benzolsulfonanilid. Vorläufige Mitteilung.* Bei der Darst. von isomeren Dichlortoluolen haben Cohen und Dakin (J. Chem. Soc. London **79**. 1111; C. **1901**. I. 1134; II. 807) häufig die von Chattaway und Orton (J. Chem. Soc. London **75**. 1046; **77**. 134. 789; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3573; C. **99**. II. 191. 1050; **1900**. I. 179. 505. 1275; II. 469; **1901**. I. 288) studierte Chlorierungsmethode angewandt. Vff. haben nun gefunden, daſs eine sehr ähnliche Rk. mit den aromatischen Sulfonaniliden eintritt.

Es wurden 20 g Benzolsulfonanilid in 200 ccm Natriumhypochloritlsg. (1 ccm = 0,03 g Cl), gelöst und 24 Stdn. stehen gelassen. Die braune Lsg. wurde mit Essigsäure angesäuert, bis die Fällung sich wieder löste, mit Chlf. extrahiert, letzteres verdampft und die zurückbleibende, rote Fl. eine Stunde mit 2 Volumen Eg., der einige Tropfen kons. H_2SO_4 enthielt, digeriert, bis sich beim Eingieſsen in W. eine feste Substanz ausschied. Die neue Verb. wurde aus Essigsäure und darauf aus A. umkrystallisiert und schm. bei 129—130°. Sie hat die Zus. $C_{12}H_{10}O_2NSCl$ u. erwies sich durch nähere Unters. als *Benzolsulfonyl-o-chloranilid*. Die B. der Verb. verläuft wahrscheinlich in zwei Stufen:

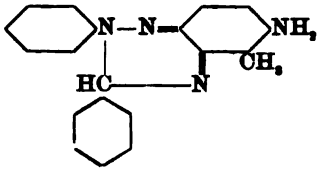
$$C_6H_5SO_2 \cdot NHC_6H_5 + Cl_2 = C_6H_5SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_5 + HCl;$$
$$C_6H_5SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_5 = C_6H_5SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl.$$

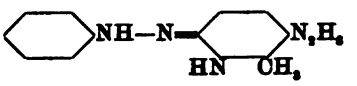
Die Konstitution des o-Chloranilids wurde durch Erhitzen der Substanz mit HCl im Einschluſsrohr auf 190° festgestellt, wobei o-Chloranilin und Benzol erhalten wurden. Die B. des letzteren erklärt sich leicht, da Sulfonsäuren, wie Armstrong und Field u. ebenso Jacobsen nachgewiesen haben, durch kons. HCl unter Druck in die KW-stoffe verwandelt werden.

Aus der Mutterlauge vom o-Chloranilid wurde ferner in geringer Menge das Benzolsulfonyl-p-chloranilid, allerdings nicht ganz rein, erhalten. — Wie Wallach (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 424) fand, entsteht beim Erhitzen von Benzolsulfonanilid mit PCl_5 auf 100° nur Benzolsulfonyl-p-chloranilid, nicht aber die o-Verb. Diese Resultate konnten die Vff. durch Wiederholung der Verss. bestätigen. — Zur Vervollständigung wurde ferner noch *Benzolsulfonyl-m-chloranilid*, $C_{12}H_{10}O_2 \cdot NSCl$, aus m-Chloranilin dargestellt. Es schm. wie die p-Verb. bei 121°. Die Unters. soll fortgesetzt werden. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 262—64. 4/1. 1902. [19/12. 1901.*].) Fahrenhorst.

Ferdinando Peruccheti, *Über die Einwirkung von Methyldiamido-(2,6-)azobenzol auf Benzaldehyd.* o-Amidoazokörper kondensieren sich mit Aldehyden zu den sog. Triazinen. Noelting hat Chrysoidin, das ist m-Diamidoazobenzol mit Benzaldehyd, kondensiert. Vf. hat auch das Methyldiamido-(2,6-)azobenzol in methyl-

alkoh. Lg. mit Benzaldehyd kondensiert. Das gebildete Triazin hat die Formel I. u. kann dann als ein Kondensationsprod. des Benzaldehyds mit dem hypothetischen Hydrazon (II.) aufgefaßt werden. Die schwer krystallisierbare Substanz ist weiß,

I. 

II. 

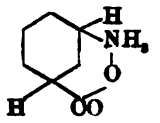
F. 200° unter Zers., unl. in W., A., Ä., Bzl., swl. in Toluol. Sie ist diazotierbar u. kuppelt sich leicht mit R-Salz, Resorcin, β-Naphtol etc. zu gefärbten Azofarbstoffen. Mit SS. giebt sie rot gefärbte krystallisierbare Salze. Ihr Monoacetylderivat, aus A. krystallisiert, ist gelblich. Dieses Triazin giebt beim Sulfurieren keine süßs schmeckenden Prodd. (Chem.-Ztg. **26**. 28. 8/1.) Woy.

Rudolph Bauer und **Alfred Einhorn**, *Über die Reduktion der m-Amidobenzoësäure*. o- und p-Amidobenzoësäure gehen bei der Einw. von Na und Amylalkohol in die hexahydrierten Amidosäuren u. in Hexahydrobenzoësäure über, die Anthranilsäure liefert gleichzeitig auch geringe Mengen Pimelinsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2466. 2829; C. **94**. II. 752. 974). Dagegen giebt m-Amidobenzoësäure bei gleicher Behandlung nicht nur Hexahydro-m-amidobenzoësäure u. ebenfalls Hexahydrobenzoësäure, sondern außerdem noch folgende Verbb.: m-Oxyhexahydrobenzoësäure, m-i-Amylamidobenzoë- und -hexahydrobenzoësäure, sowie m-Oxy-i-amylbenzoësäure. Ferner unterscheidet sich die m-Säure von der o- und p-Säure dadurch, daß sie schon in äthylalkoholischer Lg. von Na angegriffen wird, wobei außer m-Amidohexahydrobenzoësäure nur noch m-Oxyäthylbenzoësäure entsteht; in diesem Falle bleibt allerdings die Hauptmenge der m-Amidobenzoësäure unangegriffen, und die Ausbeute an hexahydrierter S. sinkt, verglichen mit der in amylalkoholischer erzielten, auf die Hälfte herab, andererseits aber entsteht weit mehr m-Oxyäthylbenzoësäure, als sich von der entsprechenden i-Amylverb. in Amylalkohol bildet.

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf m-Amidobenzoësäure. Man läßt eine h. Lg. von 20 g m-Amidobenzoësäure in 300 ccm Amylalkohol in kleinen Portionen in 500 ccm sd. Amylalkohol einfließen und trägt abwechselnd damit nach und nach 60 g Na in die Fl. ein. Nach beendeter Reduktion (3 Stdn.) versetzt man die auf etwa 100° abgekühlte Fl. mit dem gleichen Volum W., schüttelt das sich abscheidende Fuselöl noch mehrmals mit W. aus und dampft die vereinigten alkal. Fll. ein; säuert man nach dem Erkalten mit HCl an, so scheiden sich die N-freien Reduktionsprodd. und das in k. W. swl. Chlorhydrat der m-i-Amylamidobenzoësäure ab. Das salzsaure Filtrat wird mit Ä. ausgeschüttelt und dann zur Trockne gebracht; die aus dem Rückstande durch absol. A. ausziehbaren Chlorhydrate der N-haltigen SS. verestert man und fraktioniert die durch K_2CO_3 abgeschiedenen Ester.

m-Amidohexahydrobenzoësäureäthylester, $C_6H_{10}(NH_2)^3CO_2 \cdot C_2H_5{}^1$. Farbloses, an der Luft allmählich gelb werdendes, basisch riechendes Öl, Kp_{11}. 123°; ll. in W., A. und Ä. Neigt wenig dazu, krystallisierende Salze zu liefern. Platindoppelsalz orangegelbe Krystallkörner, F. 233° (Zers.). — *m-Benzoylamidohexahydrobenzoësäureäthylester*, $C_6H_{10}(NH \cdot COC_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. B. aus dem Amidoester u. Benzoylchlorid in Pyridinlag.; farblose körnige Gebilde (aus Lg.), erweicht bei 105° und ist bei 111° geschmolzen. — *m-Chloracetylamidohexahydrobenzoësäureäthylester*, $C_6H_{10}(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2C_2H_5$. B. aus dem Amidoester und Chloracetylchlorid in Bzl.; farblose Nadeln (aus A.), F. 115°. — *m-Uraminohexahydrobenzoësäureäthylester*, $C_6H_{10}(NH \cdot$

$CO \cdot NH_2)CO_2C_2H_5$. B. aus dem in HCl gel. Amidoester und KCNO bei Wasserbadwärme; farblose Krusten (aus Essigester), F. 141°. — *m-Phenylthioureidohexahydrobenzoësäureäthylester*, $C_6H_{10}(NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$. B. aus dem Amidoester und Phenylsenföl bei Wasserbadtemperatur; farblose Nadeln (aus absol. A.), F. 149°. — *m-Amidohexahydrobenzoësäure*. B. man verseift den Ester durch Kochen mit W. u. sublimiert die auf Zusatz einiger Tropfen A. und Ä. zur kons. wss. Lsg. sich ausscheidenden Krystalle im Vakuum; farbloses Krystallpulver, F. 268—269°. Hat wegen ihrer neutralen Rk. wahrscheinlich betainartige Struktur (Formel nebenstehend); cis-trans-Isomerie war nicht nachzuweisen. Chlorhydrat, $C_6H_{10}(CO_2H) \cdot NH_2 \cdot HCl$, weiße Blättchen (aus absol. A. + Ä.), F. 156°. Platindoppelsalz orangegelbe, prismatische Krystalle (aus W.), F. 239° (Zers.). Die Überführung der Amidosäure in die entsprechende Oxysäure gelingt nur mit Hilfe des Esters.



m-i-Amylamidobenzoësäure, $C_6H_4[NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]^3 \cdot CO_2H^1$. Amorphe M. (aus Gasolin), erweicht bei 47° und ist bei 54° völlig geschmolzen; löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Chlorhydrat, fettglänzende, schuppige Krystalle (aus viel h. W.), F. 257°. — *m-Nitroso-i-amylamidobenzoësäure*, $C_6H_4[N(NO)C_5H_{11}]CO_2H$, gelblichweiße Blättchen (aus Bzl.), F. 131—132°. — *m-i-Amylamidohexahydrobenzoësäureäthylester*, $C_6H_{10}(NH \cdot C_5H_{11})^3CO_2C_2H_5{}^1$. B. außer bei Reduktion der m-Amidobenzoësäure auch durch Reduktion der salzsauren m-i-Amylamidobenzoësäure mittels Na und Amylalkohol; farbloses Öl, Kp_{11}. 153—155°. Giebt mit salpetriger S. eine ölige, grünlichgelbe Nitrosoverb. Golddoppelsalz, gelbe Kryställchen, F. 131°.

Die sirupösen N-freien Reduktionsprodd. werden nach längerer Zeit teilweise fest; ihre Lsg. in $NaHCO_3$-Lsg. wird zur Trennung mit HCl fraktioniert gefällt. *m-Oxy-o-i-amylbenzoësäure*, $C_6H_3(OH)^3(C_5H_{11})^6CO_2H^1$ (?), farblose, glänzende Schuppen (aus Bzl.), F. 177°. *Äthylester*, seideglänzende, haarförmige Krystalle (aus Gasolin), F. 75°. — Den weiteren Fraktionen wurde Hexahydrobenzoësäure durch Digestion mit Ätzkalk entzogen und die S. dann durch das Amid identifiziert; der übrig gebliebene Teil lieferte beim Verestern *m-Oxyhexahydrobenzoësäureäthylester*.

Einwirkung von Natrium und Äthylalkohol auf m-Amidobenzoësäure. Ähnlich wie in amylalkoholischer Lsg. reduziert man 20 g m-Amidobenzoësäure mit 90 g Na und 1100 ccm A. und verarbeitet das Reaktionsprod. wie vorher angegeben. So erhält man neben dem hexahydrierten Ester *m-Amidobenzoësäureäthylester*, farbloses Öl, Kp_{11}. 157°; Pikrat, F. 169°. Giebt mit $NaNO_2$ die Diazoamidoverb. $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, gelbe Schuppen (aus A.), F. 146°.

m-Oxy-o-äthylbenzoësäure, $C_6H_3(OH)^3(C_2H_5)^6CO_2H^1$ (?), farblose, seideglänzende Nadeln (aus W.), F. 172°, wl. in W. und Bzl., unl. in Gasolin. *Methylester*, dünne Tafeln (aus Gasolin), F. 71°. *Äthylester*, haarförmige Krystalle (aus Gasolin), F. 96°; beide Ester lösen sich in verd. NaOH. — *m-Benzoyloxy-o-äthylbenzoësäure*. B. nach Schotten-Baumann; farblose Blättchen (aus verd. A.), F. 177°. — *m-Acetyloxy-o-äthylbenzoësäure*, farblose Nadeln (aus A.), F. 145°. (Liebig's Ann. **319**. 324—44. 9/1. 1902. [1/11. 1901.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) Helle.

Henry G. Smith, *Sesquiterpen der Eucalyptusöle*. Die bei der Prüfung der Öle auf Eucalyptol mit Phosphorsäure entstehende nelkenrote Färbung wird durch ein Sesquiterpen verursacht, das reichlich in den über 255° sd. Rohölen vorkommt. Es lieferte keine krystallisierenden Prodd. In Eg. gelöst, zeigt es mit SS. und Br eine Reihe von Farbreaktionen. Bei Einw. von Br-Dampf geht die anfängliche karmoisinrote Färbung bald in violett u. schließlich in dunkles Indigoblau über. Kp_{760}. 260 bis 265°, D_{19}°. 0,9249, nach der Reinigung durch fraktionierte Destillation. Nach

der Elementaranalyse kommt ihm die Terpenformel zu, die DD. zeigt ein Sesquiterpen an, für das der Name *Aromadendren* vorgeschlagen wird. (Chem. News **85**. 3. 6/1. 1902. [Royal Soc. of New-South-Wales 6/11. 1901.*].) MACH.

M. O. Forster u. Miss F. M. G. Micklethwait, *Stereoisomere Halogenderivate des α-Benzoylcamphers. α'-Benzoyl-α-bromcampher*, $C_8H_{14}<^{CBr\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CO}$, entsteht beim Hinzufügen einer Lsg. von Brom (1 Mol.) in Essigsäure zu einer solchen von 1-Hydroxy-2-benzoylcamphen (1,5 Mol.) in Natriumacetat enthaltendem Eg.; breite, sechsseitige Prismen aus Lg., F. 114°; $[\alpha]_D$ = —10,0° in Bzl., = +10,3° in Chlf. — *α-Benzoyl-α'-bromcampher* entsteht vorwiegend bei Einw. von Kaliumhypobromit auf Hydroxybenzoylcamphen in KOH-Lsg. Es krystallisiert aus A. in durchscheinenden, rechteckigen Platten vom F. 214°; $[\alpha]_D$ = —53,2° in Bzl., = —19,3° in Chlf. HBr verwandelt das niedrig schmelzende Isomere in die höher schmelzende Modifikation. — *α'-Benzoyl-α-chlorcampher*, $C_8H_{14}<^{CCl\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CO}$, wird erhalten bei Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Hydroxybenzoylcamphen; F. 88°, $[\alpha]_D$ = —27,9° in Chlf. — Gleichzeitig entsteht *α-Benzoyl-α'-chlorcampher*, welcher von der isomeren Verb. durch seine geringere Löslichkeit in A. getrennt werden kann. F. 219°, $[\alpha]_D$ = +26,2° in Chlf. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 257. 4/1. 1902. [19/12. 1901.*].) FAHRENHORST.

Herbert E. Burgess u. J. F. Child, *Die Citronenölindustrie.* Vff. geben einen allgemeinen Überblick über die Citronenzucht und die Darst., die Bestandteile und die Prüfung des Citronenöles.

Bestandteile des Citronenöles. Bisher sind Pinen, Phellandren, Limonen, Citral, Oktyl- u. Nonylaldehyd, Geranylacetat, Geraniol, Anthranilsäuremethylester, Citronellal, Citrapten und ein Harz (F. 64—67°) im Citronenöl gefunden worden. — Nach Ansicht der Vff. kommt dem Oktyl- u. Nonylaldehyd, die der eine derselben (BURGESS, Proceedings Chem. Soc. **17**. 171; C. **1901**. II. 419) aufgefunden hat, trotz der geringen Menge, in der sie vorhanden sind, ein wesentlicher Anteil an dem Aroma des Öles zu. — Das Pinen ist ebenfalls zuerst von den Vff. im Citronenöl aufgefunden worden. Obgleich die physikalischen Konstanten desselben nicht vollkommen mit denen des l. Pinens übereinstimmen, halten sie die Identität durch das Hydrochlorid (F. 124°) für erwiesen. Die Isolierung des Pinens gelingt nur mit Hilfe eines YOUNG'schen Dephlegmators. — Citronellal und Phellandren konnten Vff. im Citronenöl nicht auffinden.

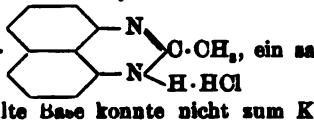
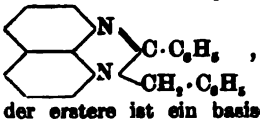
Prüfung des Öles. Für die Prüfung des Citronenöles stellen Vff. das folgende Schema auf: Bestimmung 1. vom $D_{15°}$, 2. der optischen Drehung im 100 mm Rohr, 3. des Refraktionsindex bei 20°, 4. des Gehaltes an Citral (bezw. der Gesamtaldehyde) in 25 ccm, 5. fraktionierte Dest. — Mit der Zeit der Darst. variiert die D. der Öle, und zwar zwischen 0,856—0,859. Selten kommt 0,860 vor. — Die optische Drehung zweifellos echter Öle beträgt $[\alpha]_D$ = +58—63°. — Die Forderung der britischen Pharmakopöe, daß die Drehung der ersten von 100 Teilen abdestillierten 10 Teile nicht mehr als um 2° von der Drehung des ursprünglichen Öles variieren dürfe, halten Vff. für inkorrekt, da alle unzweifelhaft reinen Öle eine größere Differenz ergeben haben. — Der Brechungsindex ist nach Ansicht der Vff. eine bei der Unters. von Citronenöl sehr brauchbare Konstante. Derselbe variiert zwischen 1,4733 u. 1,4830. — Die wichtigste Bestimmung ist die des Citralgehaltes. Für dieselbe sind folgende Methoden im Gebrauch: 1. B. der Bisulfitverb. durch Schütteln mit starker Bisulfitlösung. 2. Einw. von Hydroxylamin in alkoh. Lsg. u. Titration des unverbrauchten Hydroxylamins. 3. B. eines Kondensationsprod. durch Einw. von Cyanessigsäure in alkal. Lsg. 4. B. einer l. Sulfonsäure mittels Natriumsulfit. Bei 1,3 u. 4 wird der

Citralgehalt aus der Menge des unabsorbiert gebliebenen Öles berechnet. Der Citralgehalt des Citronenöles beträgt 4—8%.

Die hauptsächlichsten Verfälschungsmittel des Citronenöles sind: Citronenölterpene, Terpentin, Lemongrascitral und seltener destilliertes Citronenöl, Cedernholsöl und Stearin. Zur Untersuchung zerlegen Vff. 100 ccm des Öles durch Dest. bei 15 mm Druck in zwei Fraktionen von 10 u. 80 ccm. Eine dritte Fraktion wird durch Dest. des Rückstandes mit Wasserdampf erhalten. In Tabellen sind die physikal. Konstanten der einzelnen Fraktionen zweifellos echter und verfälschter Öle zusammengestellt.

Schließlich besprechen Vff. noch die Fabrikation des terpenfreien Citronenöles. Auf Grund der Unters. einer größeren Menge terpenfreier Öle stellen Vff. folgende Grenzwerte für die physikal. Konstanten auf: D_{15}. 0,895—0,899, optische Drehung $[\alpha]_D$ = —5° bis —8°30′, Brechungsindex 1,4810—1,4822. Der Gesamtaldehydgehalt soll nicht mehr als 50% und nicht weniger als 40% betragen. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1176—81. 31/12. [2/12.*] 1901. London.) ALEXANDER.

E. Noelting, *Über Ringbildungen aus peri-Derivaten des Naphtalins.* TERISSE hat aus Naphtalsäureanhydrid und Resorcin ein in jeder Beziehung dem gewöhnlichen Fluorescein ähnliches Naphtalfluorescein dargestellt. Vf. hat das Phenol- u. Pyrogallolderivat der Naphtalsäure erhalten, dagegen niemals ein cöruleinartiges Prod., ebensowenig Oxynaphtananthrachinon, so daß hier die B. eines 7-gliederigen Ringes auf unüberwindliche Schwierigkeiten zu stoßen scheint.

Wird Acet-peri-nitronaphtylamin, F. 191°, fein zerrieben in ein Gemisch von Zinnchlorür und kons. Salzsäure eingetragen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man eine gelbkörnige M. durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem W., lange, gelbe Nadeln, $C_{12}H_{11}NCl\cdot$  , ein salzsaures Imidazol. Die durch Lauge oder Acetat gefällte Base konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink erhitzt, liefert sie einen gelben Farbstoff. Das Benzoyl-peri-nitronaphtylamin giebt bei der Reduktion eine ganz analoge Benzenylverb. Das Methylimidazol (Äthylenverb.) besitzt, obgleich es gelbe Salze bildet, keine tinktoriellen Eigenschaften, während das Phenylimidazol (Benzenylverb.) Seide und tannierte Baumwolle gelb färbt. Behandelt man peri-Naphtylendiamin mit 2 Mol. Dimethyl-p-amidobenzaldehyd oder Protokatechualdehyd in alkoh. Lag. unter Zusatz von etwas Salzsäure, so erhält man Körper, die zweifellos als das Dimethylamido- und Dioxyderivat des LADENBURG'schen Aldehydins,  , aufzufassen sind. Beide besitzen tinktorielle Eigenschaften; der erstere ist ein basischer, gelber Farbstoff, der zweite zieht auf Thonerdebeize gelb, auf Eisen olivenbraun. (Chem.-Ztg. **26**. 5. 1/1. Mülhausen i. E.) WOY.

J. T. Hewitt u. S. J. M. Auld, *Die Beziehung zwischen der Substitution und Konstitution des Benzolazo-α-naphtols.* MÖHLAU u. KEGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2858; C. **1900** II. 1104) haben gezeigt, daß Benzolazo-α-naphtol mit REICHLER's Tetramethyldiaminobenzhydrol unter B. eines Kondensationsprod. reagiert, analog den p-Chinonen und ihren Derivaten. Die erhaltene Substanz wird ferner so acetyliert, daß die eintretende Acetylgruppe sich an das N-Atom bindet. Die erwähnten Autoren ziehen den Schluß daraus, daß Benzolazo-α-naphtol und seine Derivate Chinonhydrazontypus besitzen.

Vff. haben dagegen Resultate erhalten, welche für eine Oxyazoformel sprechen. Benzolazo-α-naphtylacetat liefert bei völliger Spaltung Anilin und nicht Acetanilid. Durch teilweise Reduktion wird eine *Hydrazoverbindung* vom F. ca. 160—165° erhalten, deren Konstitution $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot COCH_3$ durch die Unlöslichkeit der Substanz in verd. Alkali bestätigt wird.

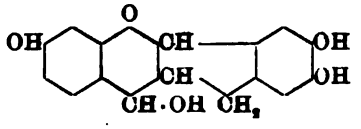
HNO_3 ist kein hinreichend substituierendes Agens für Benzolazo-α-naphtol, aber Brom reagiert mit dem Azonaphtol unter B. eines *Monobromderivats* vom F. 196°. Dieses liefert bei der Spaltung Anilin, das Brom tritt daher in den Naphtolkern ein. Aus der Bromverb. wurde der *Äthyläther*, F. 220°, und das *Acetylderivat*, F. 146°, erhalten.

Zu Vergleichszwecken wurden ferner folgende Verbb. dargestellt, welche Brom im Benzolkern enthalten: *o-Brombenzolazo-α-naphtol*, F. 183°. — *o-Brombenzolazo-α-naphtylacetat*, F. 123°. — *m-Brombenzolazo-α-naphtol*, F. 211°. — *m-Brombenzolazo-α-naphtylacetat*, F. 112°. — *p-Brombenzolazo-α-naphtylacetat*, F. 141°. p-Brombenzolazo-α-naphtol vom F. 237—238° wurde schon von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1896; C. **95**. II. 764) erhalten.

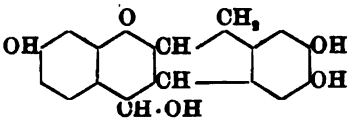
Vff. sind beschäftigt, die Bromierung des Benzolazo-β-naphtols zu studieren. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 264. 4/1. 1902. [19/12. 1901.*].) FAHRENHORST.

W. H. Perkin jun., *Brasilin und Hämatoxylin. Teil VI. Die Konstitution der Brasilsäure, des Brasilins und des Hamatoxylins.* Vor kurzem (GILBODY, PERKIN JUN. und YATES, J. Chem. Soc. London **79**. 1401; C. **1902**. I. 203) ist erwiesen worden, daſs, da Trimethylbrasilin bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure und m-Hemipinsäure liefert, die Konstitution des Brasilins durch eine der beiden folgenden Formeln dargestellt werden muſs:

I.



II.



Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln zu erhalten, hat Vf. die Brasilsäure einer eingehenden Unters. unterzogen und Resultate erhalten, welche zur Annahme der Formel I. für die Konstitution des Brasilins nötigen.

Brasilsäure, $C_{12}H_{12}O_6$, entsteht bei der Oxydation des Trimethylbrasilins mit $KMnO_4$, allerdings nur in einer Ausbeute von 0,7%. Sie ist einbasisch; Ag-Salz, $Ag \cdot C_{12}H_{11}O_6$; Na-Salz, $Na \cdot C_{12}H_{11}O_6$, glänzende Platten, swl. Da Brasilsäure eine Methoxylgruppe enthält, kann man ihre Formel schreiben $CH_3O \cdot C_{10}H_5O_3 \cdot COOH$, und da sie beim Schmelzen mit KOH eine Substanz liefert, welche mit $FeCl_3$ eine violette Färbung giebt, leitet sie sich jedenfalls von dem Resorcylkern des Brasilins ab. Ferner liefert sie ein öliges *Oxim*, $CH_3O \cdot C_9H_5O_3(C:NOH)COOH$, und wird bei der Reduktion mit Natriumamalgam in das *Lakton der Dihydrobrasilsäure*, $C_{11}H_{12}O_5$, verwandelt. Letzteres hat F. 144° und ist swl. in Ä. Aus diesem Verhalten folgt, daſs die Brasilsäure eine Carbonylgruppe enthält, welche wahrscheinlich in γ-Stellung zur Carboxylgruppe steht.

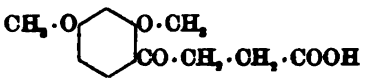
Beim Erwärmen mit H_2SO_4 verliert Brasilsäure ein Molekül H_2O und geht in *Dehydrobrasilsäure*, $C_{12}H_{10}O_5$, über. Diese ist einbasisch, F. 197°, swl. in Wasser. Durch $KMnO_4$ in der Kälte wird sie oxydiert zu p-Methoxysalicylsäure, $CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$. Einw. von Hydroxylamin verwandelt Dehydrobrasilsäure in ein *Oxim*, $C_{12}H_{11}NO_5$, vom F. 172°. Die S. enthält daher noch eine Carbonylgruppe. Bei Behandlung mit Barytwasser zersetzt sie sich in Ameisensäure und eine neue *Säure* $C_{11}H_{12}O_5$:

$$C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O = H \cdot COOH + C_{11}H_{12}O_5.$$

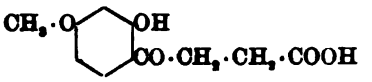
Letztere bildet farblose Nadeln aus W. vom F. 155°; die wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ intensiv violette Färbung. Beim Erhitzen mit Natriummethylat und Methyljodid entsteht ein *Methylderivat*, $C_{12}H_{14}O_5$, vom F. 147°.

In Gemeinschaft mit **E. Ormerod** ist es dem Vf. gelungen, letzteres aus Dimethylresorcin und Bernsteinsäureäthylesterchlorid, $COCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, in Ggw. von Aluminiumchlorid darzustellen. Das Methylderivat, $C_{12}H_{14}O_5$, mufs daher 2,4-Dimethoxybenzoylbuttersäure (III.) und die Säure, von der es abgeleitet ist, 2-Hydroxy-4-methoxybenzoylbuttersäure (IV.) sein.

III.

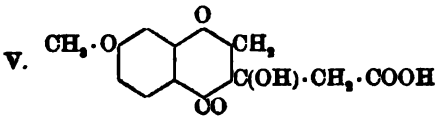


IV.

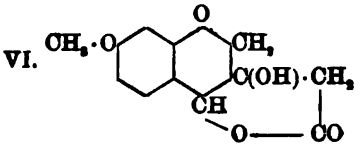


Daraus ergiebt sich nun auch die Konstitution der Brasilsäure (V.), des Laktons der Dihydrobrasilsäure (VI.) und der Dehydrobrasilsäure (VII.).

V.

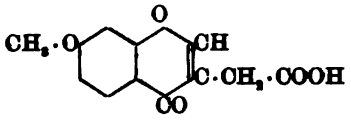


VI.

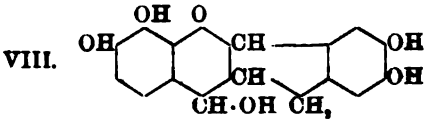


Da von den oben für Brasilin gegebenen Formeln nur die erste die B. der Brasilsäure auf einfache Weise erklärt, so mufs diese als Konstitutionsformel des Brasilins angenommen werden.

VII.



VIII.



Wie früher gezeigt (Proceedings Chem. Soc. **16**. 107; C. **1900**. I. 1293), liefert Tetramethylhämatoxylin bei Oxydation mit $KMnO_4$ Prodd., welche ganz ähnlich den aus Trimethylbrasilin erhaltenen sind. Es mufs daher dem *Hämatoxylin* mit gröfster Wahrscheinlichkeit die Konstitutionsformel VIII. zukommen. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 257—59. 4/1. 1902. [19/12.* 1901.].) FAHRENHORST.

J. Boes, *Über bimolekulares Cumaron*. (Vgl. STOERMER u. BOES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3013; C. **1900**. II. 1243.) Auf analoge Weise wie beim Inden läfst sich auch beim Cumaron die bimolekulare Form des monomeren Körpers aus der Fraktion 230—240° bei der Vakuumdest. des polymeren Cumarons erhalten. Das verwendete Cumaronpolymere war 4 molekular und hatte F. 107—108°. Dieses Polymere lieferte beim Destillieren unter 20 mm Druck neben dünnflüssigen, stabil ölartigen Partien u. sauren Ölen in dem Anteil 230—240° das bimolekulare Cumaron zu 1,5%, nach längerem Stehen krystallinisch, F. 99°, Formel $(C_8H_6O)_2$, Molekulargewicht gefunden 232, statt 236. Dieses neue Cumaronpolymere giebt mit Schwefelsäure eine schön karminrote Lsg., ist indifferent gegen Alkalien und HCl und giebt gelbe Nitrokörper. Verss., die niedrig molekularen in die höher molekularen Körper überzuführen, mifslangen. Vielleicht lassen sich die Polymerisationsvorgänge vom Cumaron aus oder vom Dicumaryl etwas näher studieren. (Apoth.-Ztg. **17**. 14. 4/1.) WOY.

Paul Horst, *Zur Spaltung des Cocainhydrochlorids in alkoholischer Lösung durch Chlorwasserstoff*, Cocain spaltet sich bekanntlich in Ecgonin, Methylalkohol und Benzoësäure. Hierbei tritt der Geruch nach Benzoësäuremethylester auf. Es

entsteht die Frage, ob letzterer in statu nascendi gebildet wird oder erst sekundär aus Methylalkohol u. Benzoësäure entsteht. Zur Lsg. dieser Frage benutzte Vf. die Beobachtung, daſs bei der Veresterung von Benzoësäure durch gasförmigen Chlorwasserstoff mit Methylalkohol und Äthylalkohol, sobald die Alkohole in sehr verschieden groſser Menge (9—12 : 200 g) zugegeben werden, der Ester des Alkohols erhalten wird, welcher in der gröſseren Menge vorhanden ist. Würde bei der Spaltung des Cocains freie Benzoësäure gebildet werden, so würde also bei obiger Arbeitsweise nur der Äthylester gebildet werden, ein in statu nascendi aber gebildeter Methylalkohol unberührt bestehen bleiben. Thatsächlich war bei der Verarbeitung von 100 g Cocainchlorhydrat und 500 g Äthylalkohol der Methylester nicht nachweisbar, so daſs also die B. des Benzoësäuremethylesters erst eine sekundäre Rk. ist. Vf. möchte aber glauben, daſs die Spaltung des Cocains überhaupt nicht so glatt verläuft, wie man bis jetzt annimmt, u. man auſser Benzoësäure noch andere Prodd. erhält, die bei Einw. auf Methylverbb. Benzoësäuremethylester geben könnten. (Chem.-Ztg. **26**. 27—28. 8/1. Pharm. Lab. der Kais. Univ. Kasan.) Woy.

J. J. Dobbie und **A. Lauder**, *Corydalin. Teil VII. Die Konstitution des Corydalins.* Vff. haben die Zersetzungsprodd. des Corydalins einer eingehenden Unters. unterzogen. Die bei der Oxydation des Corydalins erhaltene *Säure*, $C_5H_4N(COOH)_3$ (J. Chem. Soc. London **71**. 657; C. **97**. II. 133. 313) geht bei langem Erhitzen mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. in 2,3,4,6-Pyridintetracarbonsäure über. Sie muſs daher entweder 2-CH_3·3,4,6-Pyridintricarbonsäure oder 2-CH_3·4,5,6-Pyridintricarbonsäure sein, und nach den Resultaten der Unters. kommt ihr wahrscheinlich die Formel der ersteren zu.

Corydilsäure, $C_{12}H_9N(OCH_3)_2(COOH)_2$ (l. c.), ist l. in HCl und bildet unter gewissen Bedingungen ein unbeständiges Chlorhydrat. Beim Kochen mit $KMnO_4$ wird sie aufgespalten in m-Hemipinsäure und die S. $C_5H_4N(COOH)_3$. — Wird *Corydinsäure*, $C_{14}H_9N(OCH_3)_2(COOH)_2$ (l. c.), mit $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, so liefert sie eine gelbe, zweibasische *Säure*, $C_{12}H_9N(OCH_3)_2(COOH)_2$, welche die beiden Methoxylgruppen der Corydinsäure enthält.

Schwach oxydierende Agentien entfernen aus Corydalin vier Atome und verwandeln es in die intensiv gelb gefärbte Base Dehydrocorydalin (l. c.). Ebenso nimmt die gelbe Base Berberin vier H-Atome auf unter B. des farblosen Tetrahydroberberins. Es entspricht daher Corydalin dem Tetrahydroberberin, und Dehydrocorydalin dem Berberin:

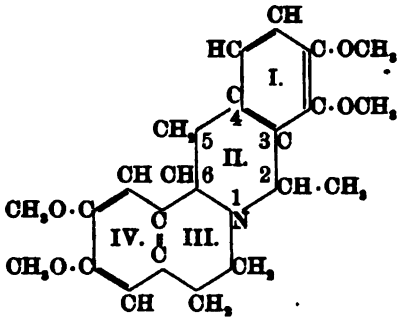
$C_{22}H_{27}NO_4$	$C_{20}H_{21}NO_4$
Corydalin (farblos).	Tetrahydroberberin (farblos).
$C_{21}H_{23}NO_4$	$C_{20}H_{17}NO_4$
Dehydrocorydalin (gelb).	Berberin (gelb).

Die vier Sauerstoffatome des Corydalins sind alle in Methoxylgruppen vorhanden (J. Chem. Soc. London **61**. 605; C. **92**. II. 220. 481). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bei 100° liefert Corydalin eine Mischung von Hemipin- u. m-Hemipinsäure neben Corydaldin, $C_{11}H_{13}NO_3$, einer neutralen Substanz, welche in gröſserer Ausbeute entsteht, wenn man die Oxydation in der Kälte vor sich gehen läſst. Die Verb. ist als ein Isochinolinderivat erkannt worden.

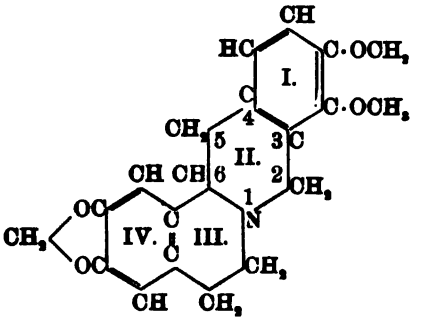
Bei Einw. von verd. HNO_3 geht also Corydalin zuerst in Dehydrocorydalin über; weitergehende Oxydation spaltet einen der Benzolringe ab und liefert Corydinsäure. Aus dieser werden mit $KMnO_4$ bei 100° m-Hemipinsäure, die Säure $C_5H_4N(COOH)_3$ und die sehr unl. farblose Corydilsäure erhalten, welch' letztere bei weiterer Einw. von $KMnO_4$ völlig in m-Hemipinsäure und die S. $C_5H_4N(COOH)_3$ gespalten wird. Da die S. $C_5H_4N(COOH)_3$ sechs C-Atome neben den Carboxylkohlenstoffatomen ent-

hält, kann sie nicht von dem Isochinolinkern abgeleitet werden, sondern muſs einen vierten Ring repräsentieren, und das Stickstoffatom muſs, wie im Berberin, den beiden Ringen gemeinsam sein. Die B. aller Derivate des Corydalins wird durch folgende Konstitutionsformel I. hinreichend erklärt:

I.

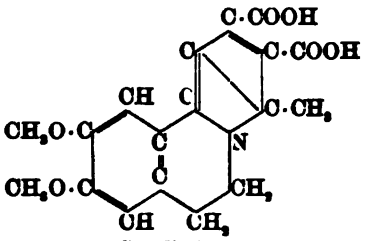


II.

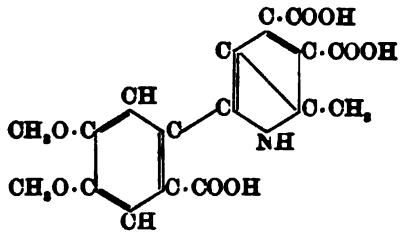


Bei der Oxydation würden Ring I. und IV. Hemipinsäure, resp. m-Hemipinsäure, Ring II. die Säure $C_6H_4N(COOH)_3$ liefern.

Corydaldin, $\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix}CO\cdot NH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$, enthält Ring III. und IV. und würde entstehen analog der Bildung des ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrids aus Berberin. Corydinsäure würde durch Zerstörung des Ringes I. und Corydilsäure durch Oxydation des Ringes III. aus Corydinsäure entstehen. Die Konstitution dieser letzteren SS. ist daher folgende:



Corydinsäure.



Corydilsäure.

Ein Vergleich zwischen den Formeln des Corydalins u. Tetrahydroberberins (II.) läfst die Ähnlichkeit beider Verbb. und ihrer Oxydationsprodd. erkennen. Ring I. des Berberins liefert wie der des Corydalins bei der Oxydation Hemipinsäure, Ring IV. Hydrastinsäure, entsprechend der m-Hemipinsäure aus Corydalin. Aus Ring III. u. IV. entsteht das dem Corydaldin entsprechende ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid und aus Ring II. Berberonsäure, $C_6H_2N(COOH)_3$ [(COOH)$_3$ = 3 : 4 : 6], analog der S. $C_6H_4N(COOH)_3$ aus Corydalin. Die Berberonsäure kann sich nicht von Ring III. ableiten, welcher Carbocinchomeronsäure liefern würde. Dieser von PERKIN nicht erörterte Punkt bestätigt die Korrektheit der von diesem Autor aufgestellten Formel.

Die Leichtigkeit, mit welcher Corydalin zu Dehydrocorydalin oxydiert wird, läfst sich ebenso erklären, wie die Oxydation des Tetrahydroberberins zu Berberin, indem die an die C-Atome 2, 5 u. 6 des Ringes II. gebundenen H-Atome entfernt werden und eine Bindung zwischen den Atomen 2 und 5, eine zweite zwischen den Atomen 5 und 6 geschaffen wird. Die gegebene Formel für Corydalin zwingt dazu,

für die S. $C_5H_4N(COOH)_3$ die Konstitution einer 2-CH_3-3,4,6-Pyridintricarbonsäure anzunehmen, da die andere mögliche Formel die Ähnlichkeit mit Berberin unerklärt lassen würde. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 252—55. 4/1. 1902. [19/12.* 1901.].) FAHRENHORST.

J. J. Dobbie u. A. Lauder, *Die Beziehung des Corydalins zum Berberin; die Oxydation des Berberins mit Salpetersäure.* Vff. haben gezeigt (s. vorst. Ref.), daſs die Konstitution des Corydalins durch eine Formel, ähnlich einer der von PERKIN für Berberin vorgeschlagenen, ausgedrückt werden kann. Nimmt man die Formel für Corydalin als korrekt an, so erklärt sich die Abwesenheit von Verbb., welche dem Berberal und der Berberilsäure (J. Chem. Soc. London **57**. 992; C. **90**. II. 558; **91**. I. 147) entsprechen, unter den Zersetzungsprodd. des Corydalins, da alle diese Substanzen ein O-Atom an das C-Atom 2 in Ring II gebunden enthalten, während es infolge der Ggw. der Methylgruppe unmöglich ist, ein O-Atom in Corydalinderivate einzuführen. Ist die Ansicht von der Beziehung des Corydalins zum Berberin richtig, so muſs die erste von PERKIN's Formeln (l. c.) angenommen werden. In seiner zweiten Formel ist eine doppelte Bindung zwischen den C-Atomen 2 u. 5 in Ring II; eine solche ist in dieser Stellung im Dehydrocorydalin infolge der Ggw. der Methylgruppe nicht möglich, und die Analogie zwischen beiden Verbb. würde aufhören, wenn man den Doppelbindungen in Ring II verschiedene Stellungen zuweisen würde.

Während die Abwesenheit gewisser Zersetzungsprodd. bei der Oxydation des Corydalins so hinreichend erklärt ist, läſst die B. der Corydinsäure die B. einer ähnlichen S. aus Berberin als möglich erscheinen. Bei der Oxydation des Berberins mit verd. HNO_3 unter den bei der Darst. der Corydinsäure eingehaltenen Bedingungen (J. Chem. Soc. London **71**. 657; C. **97**. II. 133. 313) wurde eine S. $C_{18}H_{11}NO_6$ vom F. 285° erhalten, welche in ihren Eigenschaften sehr ähnlich der Corydinsäure ist und zum Berberin augenscheinlich in derselben Beziehung steht, wie die letztere S. zum Corydalin. Die neue S. wird als *Berberidinsäure* bezeichnet; sie ist swl. in h. W., l. in NaOH mit blutroter Farbe. Die S. ist zweibasisch und enthält keine Methoxylgruppen, ist daher durch Zerstörung des Ringes I gebildet. Fast alle ihre Salze, auſser dem sauren Ag-Salz, sind l. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ liefert sie Berberonsäure und ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 255—56. 4/1. 1902. [19/12.* 1901.].) FAHRENHORST.

O. Hinsberg, *Über mehrgliedrige stickstoffhaltige Ringsysteme.* Die bemerkenswerteste Eigenschaft des durch Oxydation aus dem Fluoflavin (IV.) entstehenden Chinoxalophenazins (V.) ist die Fähigkeit, durch schwache Reduktionsmittel (schweflige S.) sich in Fluoflavin zurückzuverwandeln u. mit konz. HCl schon in der Kälte ein Monochlorfluoflavin zu liefern, ein Verhalten, welches an das der Chinone, nicht aber an das der bisher bekannten Azine erinnert. Den Grund für dieses anormale Verhalten vermutete Vf. in der Konstitution des Chinoxalophenazins, und zwar entweder in dem Nebeneinander der beiden Azinringe oder in der gradlinigen Aneinanderreihung von vier tertiären Ringen. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, stellte er einige Verbb. mit dem Doppelazinring, sowie einige Azine dar, wobei sich ergab, daſs die Beständigkeit dieser tertiären Ringsysteme, sowohl derjenigen mit einem, wie mit zwei Azinringen, mit der Anzahl der gradlinig aneinander gereihten Ringe abnimmt, und daſs das chinonähnliche Verhalten des Chinoxalophenazins wesentlich in dem Nebeneinander der vier Ringe begründet ist.

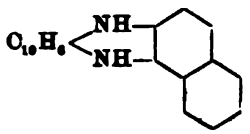
Bezüglich der Nomenklatur tertiärer Ringsysteme schlägt Vf. vor, für die Bindungsart, wie sie im Naphtalin vorliegt, die Bezeichnung *Anellierung* (anellus = kleiner Ring) zu gebrauchen. Sind nun die Ringe, wie im Anthracen, so aneinander gereiht, daſs ihre Mittelpunkte in einer Graden liegen, so nennt man sie linear (lin.)

anelliert; liegen die Zentren der Ringe, wie beim Phenanthren, in den Ecken eines regulären Sechsecks, so sind die Ringe angular (ang.) anelliert, während man eine Kombination beider Arten von Aneinanderreihung als linear-angulare (lin.-ang.) Anellierung bezeichnet.

Azinreihe. *Lin. Dihydronaphtophenazin* (I.). B. aus gleichen Molekülen Dioxynaphtalin und o-Phenylendiamin im Ölbade bei 180°; gelbes, krystallinisches Pulver, unl. in W., swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; schm. über 300°. Giebt mit $NaNO_2$ und Eg. anscheinend ein Nitrosamin. Ist recht stabil und luftbeständig. Wird durch Kaliumdichromat und Eg. bei Wasserbadwärme zum *lin. Naphtophenazin* oxydiert; intensiv rote Blättchen (aus Bzl.), F. 233° (Dunkelfärbung), ll. in Chlf., Bzl. und h. Eg., wl. in A. — *Lin. Anilidonaphtophenazin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{16}H_9N_2$. B. aus dem Azin in Eg. und überschüssigem Anilin beim Sieden; blauschwarzes, krystallinisches Pulver, das bei 129° sintert und bei etwa 155° völlig geschmolzen ist.

Lin.-ang. Dihydronaphtazin (II.). B. beim Zusammenschmelzen (180°) gleicher Moleküle 2,3-Dioxynaphtalin und 1,2-Naphtylendiamin im CO_2-Strome. Gelbe Kryställchen, F. über 300°, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. $NaNO_2$ u. Eg. führen wahrscheinlich in ein Nitrosoderivat über. Wird schon durch den Sauerstoff der Luft verändert und geht bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Eg. in *lin.-ang. Naphtazin*, intensiv braunrote Nädelchen (aus Chlf.), F. 247° (unkorr.), über. Letzteres ist identisch mit dem durch Einw. von β-Naphtochinon auf 1,2-Naphtylendiamin entstehenden Azin.

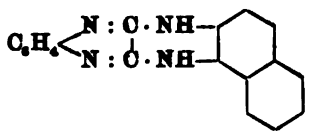
Lin. Dihydronaphtazin (III.). B. beim Zusammenschmelzen (180°) gleicher Moleküle 2,3-Naphtylendiamin und 2,3-Dioxynaphtalin im CO_2-Strome. Gelbliches Krystallpulver, das bei 300° noch nicht schmilzt und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln kaum l. ist. Die Oxydation des Dihydronaphtazins ist erfolglos; das *lin. Naphtazin* ist, wenn überhaupt existensfähig, sehr unbeständig.

I. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C_{10}H_6$ II.  III. $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C_{10}H_6$

Chinoxalophenazinreihe. Über Fluoflavin (IV.), Chinoxalophenazin (V.), Monochlorfluoflavin u. Phenylfluoflavylsulfon s. Hinsberg u. Pollak, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 784; C. **96**. I. 1196.

IV. $C_6H_4<\begin{matrix}N:C\cdot NH\\N:C\cdot NH\end{matrix}>C_6H_4$ V. $C_6H_4<\begin{matrix}N\cdot C\cdot N\\N\cdot C\cdot N\end{matrix}>C_6H_4$

Lin.-ang. Naphtofluoflavin (VI.). B. beim Zusammenschmelzen (140—160°) eines Molekülis 2,3-Dichlorchinoxalin mit zwei Molekülen 1,2-Naphtylendiamin unter Zusatz von etwas Kochsalz; gelbe Nadeln (aus Eg.), F. über 300°; zll. in h. Eg. Läßt sich mittels $K_2Cr_2O_7$ und Eg. bei Wasserbadwärme zum *lin.-ang. Chinoxalonaphtazin*, intensiv gelbrote Blättchen (aus Chlf.), F. 290° (Zers.), oxydieren. Dieses ist weniger reaktionsfähig als Chinoxalophenazin, aber reaktionsfähiger als das lin.-ang. Naphtazin.

VI.  VII. $C_6H_4<\begin{matrix}N:C\cdot NH\\N:C\cdot NH\end{matrix}>C_{10}H_6$

Verreibt man es mit konz. HCl, so verwandelt es sich in *Chlornaphtofluoflavin*, $C_{16}H_{11}N_4Cl$, gelbe Nädelchen (aus Eg.), F. über 300°.

Lin. Naphtofluoflavin (VII.). B. durch Zusammenschmelzen von 2,3-Dichlorchinoxalin mit 2 Mol. (bei Zusatz von wasserfreiem Na-Acetat ist nur 1 Mol. nötig, die Ausbeute ist dann aber schlechter) 2,3-Naphtylendiamin bei 130—150°; intensiv gelbe Nädelchen (aus viel Eg.), F. über 300°; swl. in h. Eg., kaum l. in A. u. Bzl. Durch Oxydation der Dihydroverb. läfst sich ein *lin. Chinoxalonaphtazin* nicht erhalten; wahrscheinlich ist ein Körper dieser Konstitution überhaupt nicht existenzfähig, oder er ist äufserst labil.

Von den bei den beschriebenen Azinen u. Doppelazinen angewandten Reagensien: alkoh. Hydrochinonlsg., alkoh. Schwefelammon, schweflige S., $SnCl_2$, konz. HCl, Anilin und Benzolsulfinsäure wirkt Hydrochinon nur beim Chinoxalophenazin, SO_2 bei diesem u. dem lin.-ang. Chinoxalonaphtazin, alkoh. Schwefelammon beim Phenazin, lin. Naphtophenazin, lin.-ang. Naphtazin, beim Chinoxalophenazin u. lin.-ang. Chinoxalonaphtazin reduzierend. $SnCl_2$ reduziert Phenazin (Chinhydron), lin.-ang. Naphtophenazin, lin.-ang.-lin. Naphtazin und lin.-ang. Naphtazin und führt das lin. Naphtophenazin, das Chinoxalophenazin und lin.-ang. Chinoxalonaphtazin in Dihydroverbb. über. Konz. HCl wirkt auf das lin. Naphtophenazin ein und liefert Chlordihydroverbb. mit Chinoxalophenazin und lin.-ang. Chinoxalonaphtazin. Aus lin. Naphtophenazin, Chinoxalophenazin und lin.-ang. Chinoxalonaphtazin bilden sich mit Anilin Anilide, während Benzolsulfinsäure mit Phenazin ein Sulfon, mit lin. Naphtophenazin, Chinoxalophenazin und lin.-ang. Chinoxalonaphtazin Dihydrosulfone giebt.

Betrachtet man nun die beschriebenen Azine und Doppelazine nach ihrer Beständigkeit gegen chemische Eingriffe, so ergiebt sich 1., dafs in der Azin- wie in der Doppelazinreihe die Beständigkeit der Verbb. mit der Zahl der linear aneinandergereihten Ringe abnimmt, u. zwar so, dafs Verbb. mit fünf linear anellierten Ringen nicht mehr existenzfähig sind. Umgekehrt nimmt die Stabilität der dihydrierten Systeme mit der Zahl der linear anellierten Ringe zu; 2. dafs die angularen Verbb. stets stabiler sind, als die isomeren linearen, u. 3. dafs durch Anfügung eines oder mehrerer Ringe in angularer Stellung an ein lineares System dessen Stabilität erhöht wird. Es fragt sich nun, ob derartige Regelmäfsigkeiten im allgemeinen bei tertiären Ringsystemen auftreten, und Vf. führt eine Reihe von Fällen an, welche diese Frage zu bejahen scheinen. Danach könnte man annehmen, dafs für die Anellierung tertiärer Ringe ein ähnliches Gesetz existiere, wie es v. BAEYER für die Verkettung der C-Atome aufgestellt hat, u. das sich etwa folgendermafsen formulieren liefse: Tertiäre sechsgliedrige, kohlenstoff- oder kohlenstoff- u. stickstoffhaltige Ringe können sich in der Weise anellieren, dafs die Axen der Ringmittelpunkte Winkel von 120° miteinander bilden, oder aber derart, dafs diese in einer Graden liegen. Die erste Art der Anellierung liefert stabile Verbb. ohne Spannungen; im zweiten Falle entstehen Spannungen, welche mit der Zahl der Ringe zunehmen, so dafs das System bei einer gewissen Anzahl von Ringen aufhört, existenzfähig zu sein. Bei gemischten (linear-angularen) Systemen ist die Stabilität, soweit sich bisher ergeben hat, gröfser als die des linearen Teils für sich; die Zufügung eines Ringes in angularer Stellung wirkt also festigend auf ein lineares System.

Diese Gesetzmäfsigkeiten sucht Vf. weiterhin theoretisch zu begründen. (LIEBIG's Ann. **319**. 257—86. 9/1. 1902. [22/7. 1901.].) HELLE.

Hugo Schiff, *Trennung von Amin- und Säurefunktion in Lösungen von Eiweifskörpern*. Durch das Verhalten des Formaldehyds einerseits zu Biuret und Malonamid (LIEBIG's Ann. **316** 242; C **1901**. II. 197) andererseits zu Lagg. von Aminsäuren (LIEBIG's Ann. **319**. 59; C. **1901** II. 1333) sind die verschiedenartig funktionierenden freien NH_2-Gruppen gekennzeichnet welche auch in den Eiweifskörpern anzunehmen sind. Wenn aufser den für die Biuretrk. in Betracht kommenden freien Amidgruppen in den Eiweifskörpern auch freie Aminogruppen etwa in derselben

Bindungsform vorkommen, wie sie in den Aminsäuren enthalten sind, die bei der Zers. der Eiweifskörper in reichlicher Menge entstehen, so mufs in neutralen wss. Legg. der Eiweifskörper durch wenig Formaldehyd Säuerung hervorgebracht werden. Vf. untersuchte Legg. von Eiereiweifs, von Serumalbumin und von farblosem sogen. Fischleim (Gelatine) auf ihr Verhalten gegen Formaldehyd und fand, dafs diese in allen Fällen gegen Formaldehyd wie die früher untersuchten Aminsäuren reagieren.

Nach Ansicht des Vf.'s scheinen in den Albuminkörpern nur wenig freie NH_2-Gruppen vorhanden zu sein und diese wenigen in zwei verschiedenen Funktionen: 1. als Diamidgruppen, $<^{CO\cdot NH_2}_{CO\cdot NH_2}$, welche ganz oder teilweise durch salpetrige S. desamidiert werden und der Methylensubstitution nicht zugänglich sind. Sie haben keine basischen Eigenschaften, sind aber zur Vereinigung mit Basen im stande und geben daher die Biuretrk.; diese verschwindet beim Kochen mit verd. kaustischen Alkalien, wobei NH_3 fortgeht, sie bleibt aber erhalten, wenn CO durch CS, die Guanidgruppe $C\cdot NH$ oder die Gruppe $<^{CO\cdot NH\cdot CH_3}_{CO\cdot NH_2}$ ersetzt wird; 2. als Amingruppen $<^{CO_2H}_{NH_2}$ und $<^{CO_2H}_{(NH_2)_2}$. Diese werden nicht oder nur teilweise durch salpetrige S., wohl aber durch doppelte Umsetzung desamidiert. Durch Methylensubstitution erfolgt Trennung beider Funktionen, und sie erlangen saure Rk. Wenn nicht etwa zugleich freie Amidgruppen vorhanden sind, so geben sie allein keine Biuretrk. Beim Kochen mit verd. kaustischem Alkali entwickeln sie kein Ammoniak.

Über die gemischten Aminoamidgruppen $<^{CO\cdot NH_2}_{CH_2\cdot NH_2}$ siehe später.

Der bei weitem gröfste Anteil des N der Albuminkörper findet sich in den nicht freien Gruppen (—CO·NH—), welche bei der Hydrolyse als Amin- u. Diaminsäuren auftreten, und in denjenigen Gruppen, welche bei der Zers. zur B. stickstoffhaltiger Basen dienen.

In einem Anhange teilt Vf. mit, dafs die Chlorhydrate folgender Verbb. intensive Biuretrk. geben: *Glykokollamid*, $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$, *Sarkosinamid*, $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, und *Äthylaminacetamid*, $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$ (aus Chloracetamid und Äthylamin dargestellt; farblose Blättchen, ll. in W., zers. sich gegen 230°). *Anilacetamid*, $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$, giebt schwächere Biuretrk.

An gemischten Amiden untersuchte Vf. auf ihre Fähigkeit, die Biuretrk. zu geben: *α-Aminopropionamidbromhydrat*, $H_2N\cdot CO\cdot CH(CH_3)NH_2\cdot HBr$ (sirupöse, sehr allmählich krystallinisch werdende M.), *α-Aminoisobutyramidbromhydrat*, $H_2N\cdot CO\cdot C(CH_3)_2NH_2\cdot HBr$ (F. 210—220° unter Zers.), *α-Aminoisovaleramidbromhydrat*, $H_2N\cdot CO\cdot CH(C_3H_7)NH_2\cdot HBr$ (krystallisiert sehr allmählich; zers. sich gegen 200°) und *β-Aminobutyramidchlorhydrat*, $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)NH_2\cdot HCl$; aufser der violetten Kaliumkupferverb. geben diese Aminoamide auch die chromgelbe Kaliumnickelverb. (Liebig's Ann. **319**. 287—303. 9/1. 1902. [23/10. 1901.]) Helle.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Viktor Rabs, *Beiträge zur Trinkwasserdesinfektion mit Chlor*. Vf. stellte eine Reihe von vergleichenden Verss. mit Chlorkalk u. Natriumhypochlorit an (Verff. von Traube und von Hünermann u. Deiters, Z. Hyg. **16**. 149; **20**. 227; Arch. Hyg. **24**. 236; Hygien. Rdsch. **9**. 859; Dtsch. med. Wchschr. **27**. Nr. 24; C. **94**. I. 688; **95**. II. 898. 1002; **99**. II. 725; **1901**. II. 318) unter Verwendung von Cholera- und Typhuskulturen u. unter Benutzung des von Schüder (Z. Hyg. **37**. Heft 2; C. **1901**. II. 318) angegebenen Anreicherungsverf. zum Nachweis der etwa gelungenen Abtötung der Mikroorganismen. Wenn man die von Bassenge oder Lode für Chlorkalk,

bezw. die von HÜNERMANN und DEITERS für das von ihnen angegebene, hochprozentige Natriumhypochlorit bezeichneten Mengen der Desinfektionsmittel anwendet, so konstatiert man schon nach 10 Minuten langer Einw. eine deutlich abtötende Wirkung der Präparate, sobald man die Fll. auf Plattenkulturen oder in Bouillonröhrchen prüft. Nimmt man aber die Prüfung nach SCHÜDER vor, so ergiebt es sich, daſs eine 10 Minuten lange Einwirkungsdauer der Chemikalien nicht ausreicht, sondern daſs man diese auf 30 Minuten ausdehnen muſs. Bei dem schwankenden Gehalt des Chlorkalks und des Natriumhypochlorits an freiem Chlor wird in vielen Fällen auch diese Zeit nicht genügend sein. Es muſs aber wegen der Desinfektionskraft des Chlors wohl lohnend erscheinen, ein Präparat zu finden, welches sich durch einen festbestimmten Chlorgehalt auszeichnet, u. dessen Gehalt an Chlor nicht leicht verändert wird. Vf. ist mit Verss. nach dieser Richtung hin beschäftigt. (Hyg. Rdsch. **11**. 1085—88. Würzburg. Bakter. Unters.-Stat. d. Garnisonlazar.) PROSKAUER.

Orla Jensen, *Studien über das Ranzigwerden der Butter.* Im vorliegenden Teil der Arbeit bespricht Vf. die wichtigeren Veröffentlichungen, welche über die Natur des Ranzigseins und die Ursache des Ranzigwerdens der Fette vorliegen. Aus denselben geht hervor, daſs die Ansichten über diese Vorgänge noch sehr auseinandergehen. Die Zerss. der Fette zerfallen nach unseren jetzigen Kenntnissen in zwei Hauptgruppen, nämlich in Oxydations- u. in hydrolytische Prozesse. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8**. 11—16. 4/1. Bern. Bakter. Lab. Schweiz. Landw. Vers.- u. Unters.-Anstalten.) PROSKAUER.

A. Zega, *Eſsbare Pilze.* Vf. giebt die Zus. von vier eſsbaren Pilzen: I. Agaricus esculentus. II. Agraricus arvensis. III. Lactarius piperatus. IV. Coprinus comatus:

	Wasser	N-Substanz	Fett	N-freie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
I.	93,71%	1,71%	0,10%	3,29%	0,40%	0,79%
II.	89,56 „	6,68 „	0,17 „	2,09 „	0,81 „	0 67 „
III.	85,70 „	6,41 „	1,07 „	2,54 „	3,30 „	0,98 „
IV.	94,31 „	2,01 „	0,09 „	2,95 „	0,15 „	0,49 „

(Chem.-Ztg. **26**. 10. 1/1. Königl. serb. Staatalab. zu Belgrad.) WOY.

S. Grimaldi, *Fälschungen in Italien. Fälschung von Teigwaren.* Zur Verhinderung der Säuerung von Teig wird ein „Acidofuge" benanntes Präparat angeboten, das sich als Gemisch von Natriumdicarbonat, Alaun u. Naphtolgelb S erwies. (Rev. intern. falsific. **14**. 144. November-Dezember 1901.) WOY.

J. van den Berghe, *Fälschungen in Belgien.* (Vgl. C. **1900**. I. 565.) Im Jahre 1900 sind 1156 Proben untersucht worden. Zehn Proben *Chilesalpeter* waren mit 27,4—47,1% Chlornatrium versetzt, acht Proben *Thomasmehl* waren mit wertlosen Schlackenmehlen verfälscht. Zum Nachweis diente Behandlung mit Bromoform, in welchem derartige Zusätze schwimmen bleiben. Zwei als getrockneter Kot und *Poudrette* verkaufte Waren waren Müllereiabfälle, enthielten massenhaft Brandsporen und waren mit etwas Jauche, Chilesalpeter und Ammonsulfat imprägniert. Sie enthielten 2,26 u. 1,74% Gesamt-N, 0,51 u. 0,54% P_2O_5, 0,77 u. 0,33% K_2O. Fünf Proben *Schlachthausabgänge* hatten 3,55—3,74% N, 6,73—7,39% P_2O_5, 1,01—1,16% K_2O. Acht Proben *Rapskuchen* waren wegen übergroſsen Gehalt an Senföl nicht verfütterungsfähig. Sie hatten 50 g 0,023—0,0755 g Senföl. Ein *Mastfutter*, welches zum über zehnfachen Preise seines wahren Wertes verkauft wurde, bestand aus Kartoffelmehl, Kokosnuſsmehl, gemahlenen Maisabfällen, Baumwollsaatmehl und

Leguminosenschalen. Eine Probe *Weizenmehl* enthielt 0,42% S. als Milchsäure berechnet. (Rev. intern. falsific. **14**. 144—46. November-Dezember 1901. Lab. agric. provincial de Roulers.) Woy.

P. Guigues, *Seltsame Verfälschungen von Mennige.* Bei Gelegenheit der Unters. von populären Heilmitteln im Orient prüfte Vf. auch Proben von „Zerquoun minium". Dasselbe ist ein ziemlich teures Ersatzmittel des roten Quecksilberoxyds. Im Aussehen gleicht das Präparat der Mennige, ist aber leichter wie diese. Bei der Behandlung mit W. erhält man einen weifsen Absatz und eine rote Lsg. Der erstere bestand aus einem Magnesiumsilikat u. nicht aus PbO, während die mit dem Farbstoff angestellten Rkk. denselben als ein Teerderivat erscheinen liefsen. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 18—19. 1/1. Beirut.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

Otto Loewi, *Zur Kenntnis des Phloridzindiabetes.* Nach v. Mering bewirkt subkutane Injektion von Phloridzin höhere Zuckerausscheidung als Verfütterung von Phlorhizin. Dieser Unterschied in der Intensität der Glucosurie beruht nach den Verss. des Vf.'s nicht auf der durch die Injektion verursachten geringfügigen Erhöhung des Eiweifsumsatzes, sondern darauf, dafs die Resorption des Phloridzins im Darme keine vollständige ist; im Kote läfst sich nach Phloridzinfütterung zwar kein unzersetztes Phloridzin, wohl aber ein (schwer resorbierbares) Spaltungsprodukt desselben nachweisen, dessen Injektion noch Glucosurie hervorruft. Dafs die Unvollständigkeit der Resorption des Phloridzins thatsächlich der einzige Grund für dessen geringere Wirksamkeit bei innerer Eingabe ist, geht daraus hervor, dafs Injektion von Phloridzin in eine Mesenterialvene ganz ebenso wirkt, wie subkutane Phloridzininjektion. — Um maximale Phloridzinwirkung zu erzielen ist neben Erhöhung der Giftdose auch Steigerung der Nahrungszufuhr notwendig. — Änderung der Eigentemperatur ist ohne wesentlichen Einfluſs auf die Gröfse der Phloridzinglucosurie. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **47**. 48—55. 19/12. 1901. Marburg. Pharmak. Inst.) Burian.

Otto Loewi, *Über den Einfluſs des Camphers auf die Gröfse der Zuckerausscheidung im Phloridzindiabetes. Ein Beitrag zur Lehre von der Herkunft der Glucuronsäure im Tierkörper.* Zur Untersuchung der Frage nach dem Zusammenhange von Zucker- und Glucuronsäurebildung im Tierkörper eignet sich eine Kombination von Phloridzin- und Campherdarreichung. Stellt nämlich das bei einer bestimmten Phloridzindose u. einer bestimmten Nahrung ausgeschiedene Zuckerquantum die ganze Zuckermenge dar, die der Organismus aus der betreffenden Nahrung zu bilden vermag, so mufs, falls die B. der Glucuronsäure auf Kosten des Zuckers oder seiner Vorstufen erfolgt, die Zuckerausscheidung durch Verabreichung von Campher (infolge der Glucuronsäureausfuhr) abnehmen. Dies ist nun nach den Verss. des Vf.'s nicht in dem Maſse der Fall, wie es zu erwarten wäre, wenn die Glucuronsäure im Organismus wirklich aus dem Zucker oder seinen Muttersubstanzen hervorginge. So enthielt der Harn eines unter Phloridzinwirkung stehenden Versuchshundes nach Campherdarreichung 42 g Camphoglucuronsäure (aus der Linksdrehung nach der Vergärung berechnet), für deren B. 21 g Glucose nötig wären; es wurden aber nur 6 g Glucose weniger ausgeschieden als vorher. Wahrscheinlich entsteht demnach die Glucuronsäure weder aus dem Zucker selbst, noch auch aus Muttersubstanzen des letzteren. Andererseits führt aber der Campher doch zu einem — von der Glucuronsäurebildung unabhängigen — Sinken der Zuckerausscheidung beim Phloridzindiabetes, ohne dafs sich freilich selbst durch sehr starke u. lange dauernde Campher-

wirkung die Zuckerausfuhr ganz unterdrücken ließe. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 47. 56—67. 19/12. 1901. Marburg. Pharmak. Inst.) BURIAN.

S. Weber, *Über die Giftigkeit des Schwefelsäuredimethylesters (Dimethylsulfats) und einiger verwandter Ester der Fettreihe.* Drei Vergiftungsfälle (darunter zwei tödlich abgelaufene), welche in der Fabrik BOEHRINGER & SÖHNE (Waldhof) und in den Anilinwerken L. CASSELLA (Fechenheim bei Hanau) durch Arbeiten mit Dimethylsulfat verursacht wurden, haben den Anlaſs zu der vorliegenden Unters. gegeben. Das *Dimethylsulfat* äuſsert erstens eine heftige entzündungserregende und ätzende Wirkung an allen Applikationsstellen; dieselbe tritt besonders an den Respirationsorganen sehr stark hervor und beherrscht beim Menschen das Vergiftungsbild vollständig. Neben dieser lokalen besitzt es auch eine allgemeine Wirkung auf das Zentralnervensystem; es bewirkt Konvulsionen, dann Coma und Lähmung. Die tödliche Dosis ist 0,05 g pro Kilo Kaninchen. Die Giftigkeit des Dimethylsulfats beruht nicht auf einer Zers. desselben; denn die Dimethylsulfatvergiftung ist einerseits keine Säurevergiftung, wie aus dem CO_2-Gehalte des Blutes der Versuchstiere hervorgeht; andererseits können die geringen bestenfalls gebildeten Mengen von Methylalkohol noch viel weniger für die Vergiftungserscheinungen verantwortlich gemacht werden. Die Vorsichtsmaſsregeln beim Arbeiten mit Dimethylsulfat müssen in der Vermeidung des Einatmens der Dämpfe und der Berührung gröſserer Hautflächen mit demselben bestehen. Gegenmittel kommen nicht in Betracht. — Das *Diäthylsulfat* hat keine lokalen Wirkungen, wie das Dimethylsulfat, aber ähnliche Allgemeinwirkungen, wie dieses. — Bei dem *Methylformiat* und *-acetat* und beim *Äthylformiat* tritt die krampferregende Wirkung gänzlich in den Hintergrund; das Coma (Narkose) beherrscht das Vergiftungsbild. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 47. 113—127. 19/12. 1901. Straſsburg. Lab. f. experim. Pharmak.) BURIAN.

Conrad Stich, *Urobilin in Ascitesflüssigkeit.* Vf. berichtet über die Ggw. von Urobilin in der Asciteafl. bei parenchymatöser hämorrhagischer Nephritis intra vitam. Das äth. Extrakt der Trockensubstanz dieser Fl. zeigte eine lebhafte Fluoreszenz. Nach Abdunsten des Ä., Aufnahme des Rückstandes mit 90%igem A. ließ sich in dieser Lsg. durch Zusatz von 5%iger alkoh. $CaCl_2$-Lsg. und NH_3 die Fluoreszenz verstärken; es waren darin im Spektrum die bekannten Absorptionsstreifen für Urobilin zu beobachten. Ein Teil der alkoh. Lsg., nach dem Eindunsten mit N_2O_3 behandelt, ließ die Farbenskala von grün gelb nicht erkennen. (Münch. med. Wchschr. 48. 1751. Leipzig. Lab. städt. Krankenh.) PROSKAUER.

Erich Meyer, *Über die Alkaptonurie.* Zur Darst. und Identifizierung der bei Alkaptonurie im Harn ausgeschiedenen *Homogentisinsäure* (= *Hydrochinonessigsäure*, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$) empfiehlt Vf., diese S. in ihren wohlcharakterisierten Äthylester überzuführen. Der mit Schwefelsäure angesäuerte und eingeengte Harn wird mit Ä. ausgeschüttelt, der Rückstand der äth. Lsg. mit A. versetzt und dann entweder durch Einleiten von HCl-Gas oder durch mehrstündiges Kochen am Rückfluſskühler die Veresterung bewirkt. — Vf. studierte in einem Falle von Alkaptonurie bei einem $1^1/_2$ Jahre alten Kinde (unter Anwendung des BAUMANN'schen Verf.) das quantitative Verhalten der Homogentisinsäureausscheidung; dieselbe zeigte bei Zulage von Plasmon zur Nahrung des Kindes eine Steigerung von durchschnittlich 3,24 g auf 5,27 g pro Tag. Dies bestätigt die Angaben früherer Untersucher über die Abhängigkeit der Homogentisinsäuremenge von der Eiweiſszufuhr. — Der Gehalt des Harnes an Ätherschwefelsäure und Ammoniak war nicht wesentlich erhöht. Die Homogentisinsäure besitzt somit wahrscheinlich weder die Giftwirkung der Phenole, die im Körper durch Paarung mit Schwefelsäure entgiftet werden, noch auch jene der SS., welche bekanntlich im Organismus der Carnivoren u. der Omnivoren durch

Bindung an Ammoniak unschädlich gemacht werden. (Deutsch. Arch. f. klin. Med. 70. 443—67. Braunschweig. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie der techn. Hochschule. — Sep. v. Vf.) BURIAN.

Agrikulturchemie.

Oscar Loew, *Das Kalken des Bodens vom physiologischen Standpunkte aus.* Vf. erörtert in einer umfassenden Studie die Einw. des Kalkens, die bisher beobachteten ungünstigen Wirkungen der Mg-Salze, wenn sie den Kalk im Boden überwiegen, die Aufhebung dieser schädlichen Einw. durch CaO-Zufuhr und die Funktionen des CaO und der MgO beim Stoffwechsel der Pflanzen. Das Verhältnis von CaO : MgO im Boden schwankt nach Analysen zahlreicher Böden aller Erdteile, die Vf. zusammenstellt, in ziemlich weiten Grenzen, im allgemeinen überwiegt jedoch CaO, u. zwar gerade bei besonders fruchtbaren Böden. Nach den vom Vf. eingehend dargestellten bisherigen Beobachtungen über das Bedürfnis von Kulturgewächsen an CaO und MgO ist diesem Verhältnis und seiner Regulierung im Boden eine erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden. Solange MgO nur wenig überwiegt, treten keine Schädigungen auf, erst dann, wenn der Überschuſs bedeutend wird, wie z. B. event. nach Düngung mit Kalirohsalzen. Durch Kalken ist dem leicht abzuhelfen. Zur leichten und wenigstens annähernden Feststellung des Gehaltes an ll. CaO u. MgO empfiehlt Vf. das von THOMS angegebene Ausziehen des gesiebten Bodens mit 10% HCl bei gewöhnlicher Temperatur. Erscheint unter Umständen eine Mg-Düngung geboten, so wirkt feingemahlener Magnesit oder ungebrannter, pulverisierter Mg-reicher Kalkstein besser als präzipitiertes, basisches Magnesiumcarbonat oder gebrannte Magnesia; da letztere wegen ihrer Feinheit schneller von den Pflanzen aufgenommen werden u. dadurch leicht schädlich wirken können. (U. S. Departm. of Agric. 1901. Bull. 1. 9—35. 4/10. 1901. Path. u. Physiol. Inst.; Sep. v. Vf.) MACH.

W. May, *Versuche über die Beziehungen von Kalk und Magnesia zum Pflanzenwachstum.* Im Anschluſs an die Arbeit LOEW's (siehe vorstehendes Ref.) berichtet Vf. über Vegetationsverss. in Wasser-, Sand- und Bodenkulturen mit verschiedenen Kulturpflanzen, bei denen CaO und MgO in Form von Sulfaten, Nitraten und Carbonaten angewandt wurde. Nach diesen Verss. ist ein starkes Überwiegen von MgO, besonders von fein verteilter oder ll., für den Pflanzenwuchs sehr schädlich, übermäſsig viel CaO hemmt die Entw. der Pflanzen und verursacht Hungererscheinungen. Das beste Verhältnis von CaO zu MgO im Boden ist 7 : 4. Ll. Mg-Salze wirken schädlicher als wl., l. Ca-Salze verhindern besser die nachteilige Einw. der Mg-Salze. Bei einer Düngung mit stark Mg-haltigen Düngemitteln muſs gleichzeitig gekalkt werden, wenn der Boden nicht reich an CaO ist. Ist der Boden reicher an MgO als an CaO, so ist Gipsdüngung in entsprechender Menge zu empfehlen. (U. S. Departm. of Agric. 1901. Bull. 1. 37—53. 4/10. 1901. Path. u. Physiol. Inst.; Sep. v. Vf.) MACH.

E. Giustiniani, *Wassergehalt des Bodens und Denitrifikation.* In mit Gartenerde geimpften Nährlagg. verschiedener Zus. zeigte sich bei Temperaturen von 22—42° sehr langsame Nitrifikation und eine ziemlich lebhafte Denitrifikation. Temperaturoptimum für erstere 35—37°, für letztere 40—42°. In festen künstlichen Nahrböden, die ebenso geimpft wurden u. auf einem Wassergehalt von 0—20% gehalten wurden, setzte die Nitrifikation bei 4% ein u. war bei 14—16% W. am lebhaftesten. Nach zwei Monaten waren 80% des Ammoniak-N nitrifiziert. In den Salpetergefäſsen hatte keine Denitrifikation stattgefunden. In Acker- und Gartenerde mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0—16% fand bei 2—6% W. eine der vorhandenen organischen

Substanz proportionale Denitrifikation statt. War der Gehalt an W. gröfser, so unterdrückten die nitrifizierenden Bakterien die Denitrifikation (nach zwei Monaten waren 50% des Ammoniak-N oxydiert). Es scheint demnach, dafs man bei genügendem Gehalt an W. unter normalen Bedingungen eine Denitrifikation nicht zu befürchten hat. (Ann. Agron. **1901**. 262; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 1—2. Januar. Ref. Mühle.) Mach.

Fr. Bayer & Co., *Impfung von Ackerböden mit Bodenbakterien.* Aufser dem gewöhnlichen Alinitbacillus (Alpha) wird nach der citierten Patentschrift noch ein zweiter mit dem ersten vergesellschaftet auftretender Alinitbacillus Beta zur wesentlichen Erhöhung der Pflanzenproduktion dem Ackerboden zugeführt. Der Bacillus und sein Verhalten werden ausführlich beschrieben. Er wurde in allen Böden gefunden (und konnte aus ihnen gewonnen werden), die bei Anwendung des Bacillus Alpha Mehrerträge geliefert hatten. Alle diese Böden enthielten gröfsere Mengen hydrolysierbare Pentosane. Eine Zugabe des Bacillus Beta erhöhte die Assimilationsfähigkeit des Bacillus Alpha, der für sich allein zu einer N-Assimilation nicht fähig war, bedeutend, und zwar für alle Feldfrüchte. Die Impfung kann nach einer der üblichen Methoden, zweckmäfsig unter Beigabe von Kohlehydraten (Melasse), erfolgen. (Blätter f. Zuckerrübenbau **1901**. 217; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 12—14. Ref. Richter.) Mach.

P. P. Dehérain u. E. Demoussy, *Kultur des Klees auf kalkarmen Böden.* Zwei für den Kleebau wenig geeignete Böden (ein Heideboden mit 1% CaO als $CaSO_4$ und ein CaO-freier, durch Gneifsverwitterung entstandener Boden) dienten zu Vegetationsverss., bei denen der mit Kaliumphosphat gedüngte Boden als solcher, in Mischung mit 20, bezw. 10% (beim zweiten Boden) kohlensaurem Kalk, mit 20, bezw. 10% Gartenerde und mit denselben Mengen Erde und Kalk zugleich zur Anwendung gelangte.

Es zeigte sich, dafs bei dem Heideboden, obwohl noch knöllchenbildende Bakterien vorhanden waren, der Ertrag sehr schwach war, der auch durch die reichliche Kalkung nicht wesentlich erhöht wurde. In der Mischung mit Gartenerde wurde eine erheblich gröfsere Ernte erzielt, die bei gleichzeitiger Kalkgabe wieder etwas herabgedrückt wurde. Bei dem Gneifsboden erhöhte der Kalk die Ernte bedeutend, die Gartenerde verstärkte seine Wirkung nicht. Es genügte demnach hier schon eine Verbesserung der Bodenbeschaffenheit durch Kalken und Düngen, bei dem Heideboden mufste erst eine Zufuhr wirksamer Bakterien stattfinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 1174—77. [23/12.* 1901.].) Mach.

O. Kellner u. O. Böttcher, *Vegetationsversuche über die Düngewirkung verschiedener Phosphate.* Vff. haben durch frühere Verss. gezeigt, dafs die älteren in Vegetationsgefäfsen ausgeführten Unterss. über die Düngewirkung der gebräuchlichen Phosphate an dem Übelstande gelitten haben, dafs sie auf kalkreichen Bodenarten oder unter gleichzeitiger Verwendung von Kalkdünger angestellt worden sind, wie auch das ungünstige Urteil Maercker's über das Knochenmehl durch die Behinderung der Phosphatwirkung durch Kalkzusatz veranlafst worden war. Neue, im Herbst 1900 angesetzte Verss. in einem humusreichen, fast kalkfreien Boden haben wiederum klar bewiesen, dafs die Wirkung der Phosphate durch Kalkzusatz sehr erheblich beeinträchtigt wird, am wenigsten bei Superphosphat, am stärksten bei Rohphosphaten aus Algier und Knochenmehl. Setzt man die Wirkung der wasserlöslichen Phosphorsäure bei fehlender Kalkzugabe = 100, so erhält man für die übrigen Phosphate folgende Verhältniszahlen ohne und mit Kalk : Superphosphat 100 : 89, Chinchas Guano 46 : 26, Lobos Guano 35 : 18, Algierphosphat A 39 : 14, Algierphosphat B 35 : 10, rohes indisches Knochenmehl 55 : 33 entfettetes unentleimtes

Knochenmehl fein 52, desgl. grob 31, gedämpftes Knochenmehl fein 51, desgl. grob 28. Die wesentlich bessere Wirkung der entleimten Knochenmehle, 60—64%, beruht offenbar auf ihrer mehlartigen Beschaffenheit u. dadurch ermöglichten besseren Verteilung im Ackerboden. (Chem.-Ztg. 26. 8—9. 1/1. Kgl. landwirtschaftl. Versuchsstation zu Möckern.) Woy.

C. Pflaumer, *Vergleichende Stickstoffdüngungsversuche.* Umfangreiche Felddüngungsverss. mit verschiedenen Kulturgewächsen, die zum Teil jedoch durch trockene Witterung gelitten hatten, ergaben, daſs im allgemeinen durch Anwendung von Ammonsulfat, vor allem in feuchten Lagen, die gleiche, wenn nicht eine bessere Wirkung erzielt wurde wie durch Chilesalpeter, der allerdings als Kopfdünger nicht zu ersetzen ist. Bei leichten und mittelschweren Böden wirkte besonders frühzeitig ausgestreutes Ammonsulfat besser, auf schweren Böden dagegen Chilesalpeter, ausgenommen zu Hackfrüchten, wenn genügende Feuchtigkeit vorhanden war. Die bei Salpeterdüngung oft beobachtete starke Rostbildung scheint bei Ammoniakdüngung nicht einzutreten. (Wochenbl. d. landw. Ver. in Bayern **1901**. 398. 434. 437. 489. Regensburg; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 3—4. Januar. Ref. Mühle.) Mach.

Max Fischer, *Das lohnendste Maſs der Düngung.* Vf. faſst die eingehend erörterten Ergebnisse seiner 1899 u. 1900 mit Roggen und Hafer ausgeführten Felddüngungsverss. in einer Reihe von Schluſsfolgerungen zusammen. Der Anbau von Wintergetreide war danach im allgemeinen rentabler als Sommerung, die jedoch stärker u. lohnender auf eine Zudüngung reagierte. Eine N-Düngung im Frühjahr erfolgt am besten durch Anwendung von Ammonsulfat und Chilesalpeter, ersteres als zeitige Kopfdüngung, bezw. zur Saat, letzteres als spätere Kopfdüngung. Auf leichten, ungünstigen Böden lag das lohnendste Maſs der Düngung stets niedriger als auf gutem Boden, da sich auf geringem Boden eben nicht die gleiche Bodenrente herauswirtschaften läſst. Eine Übertragung der für eine Getreideart ermittelten, zweckmäſsigsten Düngung auf eine andere Getreideart ist auch bei gleichen Anbauverhältnissen nicht statthaft, noch weniger ist die Ermittelung der Rentabilität einer Düngung für andere Gegenden maſsgebend. (Fühling's Landw. Zeit. **1901**. 264. 295. Leipzig; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 4—10. Januar 1902. Ref. Falkenberg.) Mach.

H. Wilfarth, H. Römer u. G. Wimmer, *Einfluſs von Kali-, Phosphorsäure- und Stickstoffmangel auf die Zuckerbildung der Rübe.* In Sandkulturen angestellte Versuche, deren Einzelheiten eingehend besprochen werden, führten zu folgenden Schlüssen: Das Fehlen eines der drei Nährstoffe bewirkte an den Blättern bestimmte, für jeden Stoff charakteristische Erscheinungen, die im Ackerboden nur bei sehr hochgradigem Mangel auftreten. Die Rübe, die in allen Fällen sehr klein bleibt, zeigt bei starkem Mangel an K_2O nur minimale B. von Zucker, da ohne K_2O eine n. B. von Stärke in den Pflanzen nicht stattfindet. Der Rohrzuckergehalt kann bei Zugabe von viel N bis auf Null sinken, und die Rübe besitzt dann groſse Neigung zur Zers., bei schwächerer N-Düngung enthält die gesund bleibende Rübe erheblich mehr Zucker. Dieser Einfluſs der N-Düngung zeigt sich nicht so ausgeprägt bei Mangel an P_2O_5. Ohne K_2O bildet die Rübe relativ groſse Blattmengen, mehr als beim Fehlen von P_2O_5 oder N. Mangel an P_2O_5 erzeugt eine kleine, gesunde und relativ zuckerreiche Rübe, die bei hochgradigem Mangel nur ein Gewicht von 13,8 g erreichte, aber 14% Zucker enthielt. Mangel an N giebt gesunde, aber sehr zuckerreiche Rüben; je gröſser der Mangel, desto höher der Zuckergehalt, so daſs eine Rübe von 15 g 17,8% Zucker besaſs. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 993—1013. Dezember. Bernburg. Landw. Vers.-Stat.) Mach.

Th. Schloesing fils, *Ernährung der Pflanzen mit Phosphor.* In Fortsetzung

früherer Unters. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1189; C. **1901**. I. 1335) wurde in zwei Böden die in W. l. P_2O_5 bestimmt, je nachdem sie Mais getragen oder unter sonst gleichen Verhältnissen brach gelegen hatten. Die Böden wurden zehn- bis elfmal mit reichlichen und immer gleich grofsen Quantitäten W. ausgezogen und in den so erhaltenen Auszügen die P_2O_5 teils bestimmt, teils berechnet. Die tabellarisch und graphisch wiedergegebenen Resultate lassen erkennen, dafs die Unterschiede zwischen den bebauten und den unbebauten Böden sehr deutlich waren, und dafs durch die Pflanzen die Menge der in W. l. P_2O_5 bedeutend herabgedrückt wurde. Der Unterschied zwischen unbebautem u. bebautem Boden betrug beim ersten Boden fast ebensoviel und beim zweiten Boden, der ziemlich arm an P_2O_5 war, fast die Hälfte der durch die Pflanzen aufgenommenen P_2O_5-Menge, doch ist zu berücksichtigen, dafs die Erschöpfung des Bodens durch das Ausziehen mit W. nicht vollständig war. Die Menge der in den Bodenlsgg. den Pflanzen zur Verfügung stehenden P_2O_5 ist danach sehr bedeutend. Obwohl es nicht unmöglich ist, dafs die aufgenommenen Phosphate nicht von vornherein in Lsg. waren, sondern durch die Wurzeln den Reserven entnommen wurden, ist es doch zweifellos, dafs die in W. l. P_2O_5 eine wichtige Rolle bei der Ernährung spielt, und bei der Erforschung der Fruchtbarkeit und des Düngebedürfnisses der Böden zu berücksichtigen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 53—55.) MACH.

L. Duclert u. R. Sénéquier, *Verdaulichkeit der Glucose.* Kaninchen, die als Hauptfutter Wiesenheu erhielten, verdauten Gaben bis zu 50 g Glucose in wss. Lsg. vollkommen, bei weiterer Steigerung der Gaben gingen die Tiere zugrunde; Magenschleimhaut und Därme waren mit Blut angefüllt, stellenweise durchlöchert und zerfressen, was auf die wasserentziehende Wirkung der konz. Zuckerlsgg. zurückgeführt wird. Demnach wird Glucose im Tierkörper bis zu einer gewissen Höhe, die Vff. auf 25 g Handelsglucose pro 1 kg Lebendgewicht berechnen, vollständig verdaut. Auf die Verdaulichkeit der Proteïne besitzt die Glucose weiteren Verss. zufolge, bei denen die Tiere Luzerne erhielten, keinen Einfluſs. (Ann. Agron. **1901**. 209; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 15—16. Januar 1902. Ref. MÜHLE.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Durieu, *Analyse steiniger Ablagerungen.* Drei unter absol. A. konservierte Proben von Konkrementen von Getreide- u. Kirschkorngröfse bestanden der Hauptsache nach aus Epithelzellen und teils freiem, teils verseiftem Fette mit Spuren von Cholesterin, organ. u. mineralischen Stoffen. Vf. vermutet, dafs die Steinchen sich im Darm gebildet haben und sogen. Kotkonkremente vorstellen. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 16—18. 1/1.) PROSKAUER.

H. Baumhauer, *Über den Ursprung und die gegenseitigen Beziehungen der Krystallflächen.* Vf. giebt in grofsen Zügen einen Abrifs der allmählichen Entw. und Klärung unserer Kenntnisse vom Aufbau der Krystalle und gelangt zu dem Ergebnis, dafs, wie der Chemiker zur Vorstellung von einer räumlichen Anordnung der Atome im Molekül der Verbb. gelangt ist, so auch der Mineralog in der atomistischen Struktur des Krystallmoleküls u. in den — hierdurch wie auch durch die Art der einzelnen Atome bedingten — jenem innewohnenden Kräften die letzte Ursache der Form zu suchen haben wird, welche die Moleküle erzeugen, wenn sie zu dem Krystallgebäude zusammentreten. (Rektoratsrede, Freiburg [Schweiz] **1901**. 46 SS. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

R. H. Solly, *Bleisulfarsenide aus dem Binnenthal.* (Z. Krystall. **35**. 321—44. — C. **1901**. II. 1366.) ETZOLD.

J. W. Evans, *Die Veränderung des Pyrits durch das Grundwasser.* Bei der Anlage eines Reservoirs zu Bewässerungszwecken im nördlichen Mysore war die Frage zu erörtern, ob die mit Pyrit imprägnierten alten Schiefer des Untergrunds nicht durch das W. zu stark zers. würden. Oberflächlich und bis zu 4—5 m Tiefe war der Pyrit vollständig weggeführt. Dies veranlafste Vf. zu Unterss. über den Einfluſs des W. auf Eisenkies und ähnliche Verbb., die zu folgenden Ergebnissen führten: Wo Sulfide dem Einfluſs von W., das frei von Carbonaten ist, ausgesetzt sind, findet eine langsame Lsg. derselben als Sulfate statt. Sind genügend Carbonate zugegen, wie es bei Quell- u. Fluſswässern fast stets der Fall ist, so ist die B. von Metallcarbonaten, Hydraten u. Oxyden zu erwarten. Bei Fe ist gewöhnlich das erste Umwandlungsprod. ein Hydrat. Freie CO_2 spielt augenscheinlich keine Rolle bei der B. von Oxyden, Hydraten u. Carbonaten aus Sulfiden. Wenn keine Carbonate in dem W. enthalten sind, so findet gewöhnlich eine Oxydation der Sulfide statt, und sie werden als Sulfate fortgeführt. Aus der Einw. destillierten W. auf metallische Arsenide gehen meist unl. Arseniate hervor; in diesem Falle scheint die Ggw. von Carbonaten den Prozeſs zu verzögern. (Mineralogical Magazine **12**. 371 bis 377; N. Jahrb. f. Mineral. **1902**. I. 8—9. Ref. Busz.) Hazard.

R. Scharizer, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution u. der Genese der natürlichen Eisensulfate (III).* Vf. trug in sd., nicht stark verd. H_2SO_4 so lange Eisenhydroxyd, als Auflsg. erfolgte, verdünnte die Lsg. u. setzte dann weiter H_2SO_4 zu, bis der Molekularquotient $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ in der Lsg. auf 4 gestiegen war. Auf diese Weise wurde nach späterem Verdunsten an der Luft ein neues Salz erhalten, welches folgende analytische Daten lieferte:

Gewichtsverlust					
über Schwefelsäure	bei 100° C.	bei 140° C.	Fe_2O_3	SO_3	Summe
18,76	1,95	20,06	23,62	35,75	100,14.

Bei 140° beginnt gleichzeitig mit dem W. H_2SO_4 zu entweichen, und zwar der vierte Teil, so daſs von den 20,06% 11,75% auf Schwefelsäure kommen. Die Formel für das Salz müſste demnach $(HO)_6Fe_2S_4O_{18} + 8$ aq. lauten. Experimentell wurde erwiesen, daſs mit jedem Schwefelsäuremolekül 6 H-Atome als W. abgespalten werden. Da durch Verdunsten alkoh. Lsgg. stets das Salz $(HO)_6Fe_2S_4O_{18} + 6$ aq erhalten wurde, muſs man annehmen, daſs die bei wss. Lsgg. mehr erhaltenen 2 aq. durch die feinschuppige Beschaffenheit mechanisch festgehaltenes Wasser darstellen. Für die mkr. Unters. einen Tropfen auf dem Objektträger eindunsten zu lassen, war nicht angängig, da sich allemal eine übersättigte Lsg. bildete. Aus wss. sowohl wie alkoh. Lsg. wurden stets rhombische Blättchen oder Täfelchen erhalten, deren Doppelbrechung beim Erwärmen von 70° an abnahm. Gerade der Umstand, daſs ein Teil der H_2SO_4 bei Temperaturen tief unter dem Kp. dieser S. entweicht, während ungebundene Beimengungen erst bei 325° zu entweichen beginnen, spricht mit für die Selbständigkeit des neu erhaltenen *sauren Ferrisulfats* $(HO)_6Fe_2S_4O_{18} + 6$ aq. (Z. Krystall. **35**. 345—56.) Etzold.

P. Zemjatschensky, *Der farblose Chlorit vom Flusse Aj in der Umgegend von Zlatoust.* Ein marmorartiger, dolomitischer Kalkstein enthält neben noch nicht ganz sicher bestimmter Hornblende Rutil und Chlorit. Letzterer bildet ziemlich groſse, farblose, silber- oder perlenartig glanzende Schüppchen in Spalten oder parallel der Schichtung des Gesteins. Mittlere D. 2,704. Zus.:

H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	FeO
12,391	31,053	24,301	0,454	2,090	27,493	1,776.

Auffällig ist hierin die geringe Fe-Menge. Chemisch ziemlich nahe steht der Leuchtenbergit von Schischimsk im Ural, da aber die relativen Gehalte an Al_2O_3 u. MgO doch wesentlich differieren, und da der Chlorit von Aj vollkommen frisch, der Leuchtenbergit aber vielleicht ein Verwitterungsprod. von Klinochlor ist, so können beide nicht zusammengeworfen werden. Nach der Analyse ist die Formel $2CaO \cdot 38(\frac{14}{15}MgO + \frac{1}{15}FeO) \cdot 13Al_2O_3 \cdot 28SiO_2 \cdot 37H_2O$. Ist der Chlorit nach TSCHERMAK ein isomorphes Gemisch von Serpentin- und Amesitsilikat, so entspricht der vorliegende Sp_4At_{18}, wobei als Überschuſs das Silikat $H_6Ca_2Si_7O_{19}$ bleibt. Wird letzteres vernachlässigt, so resultiert ein dem Amesit sehr nahestehender Korundophilit, also der erste nahezu reine (und zwar eisenarme) Magnesiachlorit. Das erwähnte Silikat könnte sehr wohl als mechanische Beimengung zugegen sein. Eine einfachere Auffassung erhält man bei der Annahme, daſs CaO und FeO isomorph CaO vertreten können, nämlich in runden Zahlen $3RO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$. Nach CLARKE und SCHNEIDER ist schlieſslich der Chlorit ein Gemenge der Moleküle $Mg_3(SiO_4)_2$ $(MgOH)_2H$ u. $Mg_2(SiO_4)_2(AlO_2H_2)_2H$, danach entspricht der von Aj genau dem einfachen Verhältnis: $1R_3(SiO_4)_2(ROH)_2H$ u. $2R_2(SiO_4)_2(AlH_2O_2)_2H = 3(R_5Al_2Si_2O_{13}H_6)$. (Z. Krystall. **35**. 357—60.) ETZOLD.

J. H. Pratt, *Talk- und Pyrophyllitlagerstätten in Nordcarolina. Talklager* von ökonomischem Wert finden sich in Nordcarolina längs der Southern Railroad in den Grafschaften Cherokee und Macon in und nahe dem Kontakt eines metamorphen, tremolitführenden Marmors und eines Quarzits. Sie bilden flache Linsen u. werden für ein Umwandlungsprod. des Tremolits gehalten, das während der Umwandlung des Kalksteins in Marmor entstanden ist. Das Mineral ist weiſs, grau oder graublau. — Der *Pyrophyllit (Agalmatolit)* des Handels wird in den Grafschaften Moore und Chatham gegraben und als Ersatz für Talk benutzt. Er bildet reine Schichten in einem ungefähr 400 Fuſs mächtigen Pyrophyllitschiefer, der von den Thonschiefern durch kieselige und eisenschüssige Breccien getrennt wird. Das reine Pyrophyllitmaterial ist grün, gelblich-weiſs bis nahezu weiſs. Einige Varietäten sind schwarz und wertlos. — BASKERVILLE fand für Talk von der Kinsey-Mine 1., der Hewitt-Mine 2., der Maltby-Mine 3., hingegen für Pyrophyllit aus dem Besitze der Roogers Creek Mining Company bei Glendon bei der schwarzen Varietät 4., der gelblichen 5. und der apfelgrünen 6.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	63,07	1,56	0,67	0,30	28,76	0,79	—	4,36	99,51
2.	61,35	4,42	1,68	0,82	26,03	0,62	—	5,10	100,02 [1]
3.	56,80	9,06	1,84	1,40	23,98	0,72	—	6,14	99,94 [1]
4.	61,27	25,66	5,37	0,60	Sp.	0,83	0,11	5,86	99,70
5.	64,53	29,40	0,67	Sp.	Sp.	0,28	Sp.	5,45	100,33
6.	63,50	28,73	0,84	Sp.	Sp.	0,37	Sp.	5,85	99,29 [1]

[1]) Im Original steht bei 2. als Summe 100,07, bei 3. 99,95, bei 6. 99,69.

(North Carolina Geological Survey, Economic Papers **3**. 1—29; N. Jahrb. f. Mineral. **1902**. I. 12—13. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

A. G. Högbom, *Das Ragunda-Massiv.* Das Massiv im östlichen Teil von Jemtland u. dem angrenzenden von Angermanland durchsetzt archäische Gneiſse, Hälleflintgneiſse und Granite und ist somit postarchäisch. Granite und Syenite bilden seine Ränder, Diabase seine zentralen Partien. Die Granite bedecken den Diabas u. werden von einem Gewölbe des Grundgebirges bedeckt, so daſs der Diabas nur in tieferen Erosionseinschnitten sichtbar wird. Domförmige Granitberge sind durch Denudation so vollständig aus dem Grundgebirge herauspräpariert, daſs letzteres nur

noch in kleinen Lappen erhalten ist. Jene werden als parasitäre Lakkolithe aufgefaßt, die sich an den großen gewölbten Lakkolithen oder wohl eher an den Hauptschwarm miteinander verbundener Lakkolithen anschließen. Die Unterlage des Lakkolithkomplexes ist zwar nicht erreicht, scheint aber nicht tief zu liegen u. von Gneißen oder archäischen Graniten gebildet zu werden. Das Lakkolithgebiet ist interessant, weil es beweist, daß jüngere Lakkolithe auch dem Grundgebirge (Grundgebirgsgranit) eingeschaltet sein können, und daß auch der Diabas lakkolithisch auftreten kann. Der Diabas scheint von sauren granitischen Gesteinen vollständig eingehällt u. so vollständig durchtrümert zu sein, daß er eigentlich mehr eine Diabasbreccie bildet. Mit dem Massiv sind ungefähr 30 Gänge verbunden, von denen die meisten aus basischen Gesteinen (Porphyriten und Melaphyren), zwei aus Quarzporphyr u. nur einer aus Syenitporphyr besteht. Die Eruptionsfolge ist: 1. Basische Gesteine in Gängen, 2. Quarzbiotitdiabase (Ragundadiabase), 3. Granite (Ragundagranite) und Syenite, 4. Quarz-, Syenit- und Diabasporphyre, sowie Melaphyre.

Der *Granit* ist hellrot, mittelkörnig, hauptsächlich aus Orthoklasperthit u. Quarz zusammengesetzt. Biotit, grüne Hornblende, Magnetit sind stets untergeordnet, Zirkon ist nicht selten, Titanit nur ganz sporadisch. Eine bestimmte Kristallisationsfolge ist oft nicht ausgesprochen, nicht selten ist die auffallende Ausscheidungsfolge: Quarz, Feldspat, Hornblende und Glimmer. — Der mit dem Granit strukturell übereinstimmende *Syenit* geht aus ersterem durch Anreicherung von Biotit, Hornblende, Magnetit, Augit u. Olivin, sowie gleichzeitiges Zurücktreten des Quarzes hervor. — Der *Diabas* ist ophitisch, der diallagähnliche Augit, der Quarz u. Orthoklas bilden eine Intersertalmasse zwischen den Plagioklasen. Quarz und Orthoklas verwachsen bisweilen schriftgranitisch. Indem der Plagioklas und die basischen Elemente mehr isometrische Formen annehmen, nähert sich die Struktur manchmal der des Diorits. — Als Blöcke fanden sich monzonitähnliche Zwischenformen zwischen Granit und Diabas. Es scheinen das keine Mischungsgesteine zu sein, sondern intermediäre Differenzierungsprodukte des Stammmagmas, welches als Endglieder die Diabase und Granite lieferte. — Eigentümlich für den Syenit und Granit ist der geringe MgO-Gehalt bei relativ reichlichen Fe-Oxyden.

Analysen: 1. Granit, 2. Syenit, 3. Diabas, 4. Syenitporphyr, 5. Melaphyr, 6. Melaphyr.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	70,70	0,03	13,13	2,73	0,69	0,13	1,15	0,49	4,41	4,94	1,49	99,89
2.	55,73	0,34	15,47	8,16	3,88	0,76	3,56	0,99	4,86	5,09	0,95	99,79
3.	52,29	0,24	14,99	6,77	3,70	0,50	7,62	5,95	2,26	4,16	1,65	100,13
4.	67,75	0,24	13,37	4,82	1,69	0,38	1,04	0,44	5,13	4,24	1,13	100,23
5.	47,89	0,62	15,34	6,29	6,01	0,34	10,18	7,53	0,44	2,66	2,92	100,22
6.	47,18	0,59	15,76	6,11	5,38	0,56	9,18	7,78	0,44	3,09	3,89	99,96.

(Sveriges Geologiska Undersökning [C] **182**; N. Jahrb. f. Mineral. **1902**. I. 93—98. Ref. Hennig.) Hazard.

K. Dalmer, *Beiträge zur Kenntnis der Chloritgruppe.* Durch eine Analyse Gümbel's (Geogn. Beschr. v. Bayern II. 388) und die von Hintze mitgeteilten Analysen kommt Vf. zu der Überzeugung, daß das chloritische Mineral der Phyllite u. Thonschiefer wohl dem Metachlorit zuzuteilen sein dürfte. Die früher (N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. I. 165; C. **98**. II. 126) geäußerte Meinung, Ortho- u. Leptochlorite besäßen eine gemeinsame Formel, wird fallen gelassen u. für erstere die Tschermak'sche Formel acceptiert. So resultiert folgende Übersicht über die chemische Konstitution der Chloritgruppe: 1. Orthochlorite (Mischungen von $SiO_2R_2O_3(RO)_3 \cdot (OH_2)_2$[At] und $(SiO_2)_2(RO)_3(OH_2)_2$[Sp], unl. oder swl. in HCl, keine oder geringe

Wasserabgabe unter 500°): a) Klinochlor (1 At : 1 Sp bis 2 At : 3 Sp), b) Pennin (1 At : 1 Sp bis 2 At : 5 Sp), c) Chlorit (1 At : 1 Sp oder 3 At : 2 Sp), d) Prochlorit (2 At : 1 Sp). 2. Leptochlorite (in HCl leicht zersetzbar, Wasserabgabe schon unter 500°) A. Metachlorite (Mischungen von $SiO_2R_2O_3RO(OH_2)_2$[Cdh] und $SiO_3(RO)_2OH_2$[Olh]). a) Metachlorit (1—6 Cdh : 1 Olh), b) Thuringit (2 Cdh : 1 Olh, selten 1 : 1), c) Daphnit (4 Cdh : 3 Olh), d) Cronstedtit (1 Cdh : 1 Olh), e) Diatantit (1 Cdh : 4—5 Olh). B. Delessite (Mischungen von $SiO_2R_2O_3(OH_2)_2$ u. $SiO_3(RO)_2OH_2$). a) Delessit (1 : 1, 1 : 2 oder 2 : 5), b) Strigovit (1 : 1), c) Aphrosiderit, $(SiO_3)_3(Al_2O_3)_2(RO)_3(OH_2)_3$. (Centralblatt für Mineralogie **1900**. 627—32.) HAZARD.

H. A. Ward, *Der Veramineteorit.* 1880 und zwar wahrscheinlich im Mai sah der Stamm Bagadi Shahsevan zwischen Boogin und Eshtahard drei Stunden vor Sonnenuntergang am hellen Himmel eine kleine Wolke erscheinen und hörte ein erschreckendes Getöse. Das Volk stürzte zu seinen Zelten und wurde durch neun, dem Donner von Kanonen gleichende Explosionen noch mehr in Furcht gesetzt. Nach den letzteren sahen alle deutlich Rauch aus der Wolke kommen, zur Erde herabstürzen und sich in dieselbe eingraben. Ein Schafhirt merkte die Stelle genau und zeigte sie unter Furcht und Zittern. Mehrere Mutige wühlten den Boden auf und fanden 7 Fuſs tief einen Stein, den der Häuptling später nach Teheran sandte. Von diesem Meteoriten war nur wenig in die Hände Gelehrter gekommen, so daſs Vf. eigens zur Unters. desselben nach Persien fuhr, wo er vom Schah die oben angegebene Geschichte, sowie die Erlaubnis erhielt, den Stein zu photographieren und ein Stück abzuschlagen. Das Gewicht betrug bei 16 Zoll Länge, 12 Zoll Breite und 7—8 Zoll Dicke 51,4 kg. Die Ecken waren abgerundet u. die Oberfläche mit tiefen Furchen bedeckt. Aus der dünnen Rinde ragt metallisches Eisen, Eisenoxyd und honiggelber Olivin hervor. MERRILL konstatierte folgende Bestandteile: Enstatit, Olivin, (?) Pekhamit, sowie ein basisches Glied der Albitanorthitreihe (Bytownit oder Anorthit). Die polierte Schnittfläche hat eine groſse Ähnlichkeit mit der des Mineymeteoriten (Missouri), indem sowohl der Silikat- wie der Metallanteil grobkörnigere Anreicherungen in der aus beiden gebildeten feinkörnigen Basis bilden. Namentlich das Nickeleisen bildet bisweilen knollenartige Massen oder Kugeln, die beim Ätzen scharfe Widmannstättensche Figuren aufweisen. MEUNIER rechnet den Meteoriten seinen Logrouiten zu, übrigens ist derselbe einer von den vier Siderolithen, dessen Fall beobachtet worden ist. Der Stein war vermöge des innigen Gemisches von Stein u. Metall so zäh, daſs mit dem Hammer nur eine Kleinigkeit los zu bekommen war, und daſs das Losschneiden eines Stückes von 6 Zoll im gröſsten Durchmesser die Arbeit von 2 Tagen und einer Nacht erforderte. WHITFIELD fand D. 4,57, ferner, daſs der Silikatanteil 42,3% betrug. Der metallische Anteil hatte D. 5,56. Auch beim feinsten Pochen blieben 9,28% des letzteren unl. Die Analyse des Metalls lieferte:

Fe	Ni	Co	P	S
92,06	6,96	0,73	0,10	0,15.

Kohlenstoff lieſs sich nicht nachweisen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **12**. 453—59.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

G. Sellier, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säuren.* In den unteren Kolben (Fig. 34) werden 50—60 ccm dest. W., in den oberen 10 ccm Wein gebracht und lebhaft gekocht. Ist das W. bis auf 5 ccm verdampft, läſst man erkalten, wobei die Fl. aus dem oberen Gefäſs in das untere abhebert, spült letzteres

mit einigen ccm W. nach und titriert im unteren Kolben. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 451—52. 15/12. 1901.) Woy.

Heinrich Popper, *Titrierapparat mit selbsttätiger Einstellung des Nullpunktes.* Die Konstruktion ist aus Fig. 35 ersichtlich. Zwecks Reinigung der in den Apparat

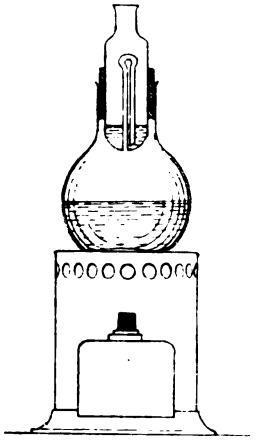


Fig. 34.

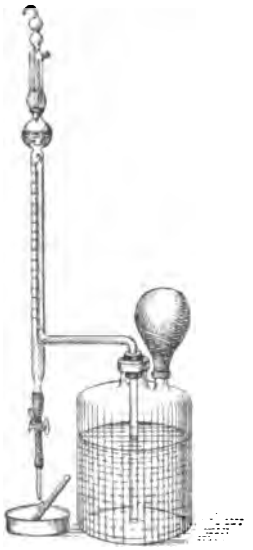


Fig. 35.

eintretenden Luft ist die Bürette mit einer seitlich tubulierten Bunsen'schen Waschflasche versehen, deren Lufteintrittsrohr zur Vermeidung des Ausstofsens von Fl. zu zwei oder mehreren Kugeln ausgeblasen ist. (Chem.-Ztg. **26**. 11. 1/1. Prag.) Woy.

Kreitling, *Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten.* (Vgl. Z. f. angew. Ch. **1900**. 829; C. **1900**. II. 754.) Vf. hat seine früheren Verss., welche sich auf Erdmann'sche Schwimmer bezogen hatten, veranlafst durch die Einwendungen von Lunge (Z. f. angew. Ch. **1900**. 936; C. **1900**. II. 755), auch auf Kugelschwimmer ausgedehnt, kommt aber zu dem gleichen absprechenden Urteil, dafs die Benutzung von Schwimmern überhaupt als nicht ratsam erscheint. (Z. f. angew. Chem. **15**. 4—6. 7/1.) Woy.

G. Lunge, *Über die Herstellung der Natriumarsenitlösung für die Mafsanalyse.* Petriccioli u. Reuter (S. 67) bemerken, dafs sie bei Herst. der Natriumarsenitlsg. nicht mit $NaHCO_3$-Lsg. kochen, wie es in Lunge's Taschenbuch angegeben sei, es bilde sich hierbei unbedingt Na_2CO_3, das seinerseits Jod absorbiere. Sie lösen in NaOH, neutralisieren, fügen zur k. Lsg. 20 g Natriumdicarbonat und füllen auf. Vf. weist nach, dafs die Warnung von Petriccioli u. Reuter vor der Vorschrift des Taschenbuches keinen Schatten von Begründung hat. (Z. f. angew. Chem. **14**. 1293. 24/12. [November.] 1901. Zürich.) Woy.

Gustave de Ridder, *Bestimmung der organischen Substanz im Wasser.* Vf. teilt seine Versuche mit, welche beweisen, dafs bei Oxydation in alkal. Lsg. nach Schulze-Trommsdorf die Ggw. von Chloriden nicht störend wirkt, was nach Duyk

(Rev. intern. falsific. **14**. 70; C. **1901**. I. 1113) bei der Arbeit nach KUBEL-TIEMANN in saurer Lsg. der Fall ist. (Rev. intern. falsific. **14**. 149. November-Dezember 1901. Anwers.) WOY.

Herm. Noll, *Bestimmung der Salpetersäure auf kolorimetrischem Wege.* Vf. stellt die bisherigen zur Bestimmung der Salpetersäure in W. vorgeschlagenen Methoden zusammen, soweit sie die Brucinrk. benutzen (die Arbeiten von WINKLER, Chem.-Ztg. **25**. 586; C. **1901**. II. 442, werden nicht erwähnt, d. Ref.), und teilt seine Methode mit. Man läfst auf 10 ccm des zu untersuchenden W., das nicht mehr als 50 mg N_2O_5 im Liter enthalten soll, event. zu verdünnen ist, eine Lsg. von 0,05 g Brucin in 20 ccm Schwefelsäure, D. 1,840, unter Umrühren $^1/_4$ Minute einwirken und gieſst das Gemisch in einen HEHNER'schen Cylinder, in dem sich bereits 70 ccm W. befinden. Als Vergleichsfl. verwendet man eine Lsg. von 0,1871 g Kaliumnitrat in 1 l W., 10 ccm dieser Lösung entsprechen 1 mg Salpetersäure. Eine entsprechende Menge der Vergleichslsg. wird zu 10 ccm aufgefüllt und in völlig gleicher Weise behandelt. Nach dem Entweichen der Luftblasen läfst man von der stärker gefärbten Fl. so viel ab, bis die Farbenintensitäten gleich sind. Man hat bei der Ausführung der Methode darauf zu achten, daſs die Brucinschwefelsäure auf das zu untersuchende W. und auf die Vergleichslsg. genau die gleiche Zeit einwirkt und dann das Gemisch sofort mit 70 ccm W. verd. wird, da sich die Farbe in dieser Verdünnung gut hält, wogegen durch zu lange Einw. der Brucinschwefelsäure auf das zu untersuchende W. Farbenunterschiede hervortreten können. (Z. f. angew. Chem. **14**. 1317—19. 31/12. 1901. Staatl. hygien. Inst. zu Hamburg. Direktor Prof. Dr. DUNBAR.) WOY.

F. A. Gooch u. **O. S. Pulman**, *Bestimmung der Molybdänsäure.* 0,3—0,5 g des Molybdats, wenigstens 20 ccm HCl (D. 1,20), 0,2—0,6 g Jodkalium (je nach der Molybdatmenge) wurden in eine 150 ccm-Flasche gebracht und deren Öffnung durch ein kurzes, locker aufsitzendes, bauchig aufgeblasenes Glasrohr verschlossen. Die Lsg. wurde hierauf durch Kochen auf genau 25 ccm eingeengt, dann auf 125 ccm verdünnt, abgekühlt und in eine Waschflasche geschüttet, durch deren Glasstopfen das gebräuchliche Ein- und Auslaſsrohr führte. Das erstere war zum allmählichen Zuführen von Reagenzien mit Trichter und Hahn versehen, das letztere lief in eine Röhre aus, die mit Jodkaliumlsg. zum Auffangen etwa entweichenden Jods gefüllt war. Hierauf wurden zur Hauptlsg. 0,5 g Mangansulfat und aus einer Bürette so viel $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganatlsg. gefüllt, bis sich die charakteristische Farbe zeigte. Die erforderliche Permanganatmenge wurde notiert. Dann wurde aus einer Bürette hinreichend genug Arsenlsg. zugeführt, um dem verwendeten Permanganat zu entsprechen. Diese Arsenmenge genügt erfahrungsgemäſs, um in der sauren Lsg. die Jodsäure, das Permanganat, die höheren Manganoxyde und nahezu alles freie Jod zu reduzieren. Auch die Menge der Arsenlsg. wurde notiert. Weiterhin wurden etwa 3 g Weinsteinsäure in Lsg. zugefüllt und die freie S. der Lsg. durch doppelt kohlensaures Kalium neutralisiert. Schlieſslich wurden die Röhren etc. in die Flasche abgespült und die zurückbleibende Arsenlsg. mit Jod unter Verwendung des Stärkeindikators titriert. Bei der Versuchsreihe schwankten die Resultate zwischen +0,0007 und −0,0012 g MoO_3. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **12**. 449—52; Kent. Chemical Laboratory of Yale University.) ETZOLD.

P. N. Raikow, *Zur Frage nach dem Chemismus der Halphen'schen Reaktion auf Cottonöl.* Wie Vf. früher (Chem.-Ztg. **24**. 562; C. **1900**. II. 400) ausführte, läfst sich eine Analogie zwischen der HALPHEN'schen Rk. u. den Veränderungen, welche Aldehyd- und Ketonverbb. unter dem Einfluſs des freien Schwefels erleiden, nicht verkennen. Diese Veränderungen können in zwei Richtungen verlaufen, indem die

zuerst entstehenden Sulfoaldehyde oder Sulfoketone sich weiter entweder in schwefelhaltige Verbb. mit Nebenbildung von H_2S verwandeln, nach Art des Valeraldehyds:

$$\text{a. } 2C_5H_{10}O_5 + S = C_5H_{10}S + C_5H_{10}O_7,$$
$$\text{b. } C_5H_{10}S + 4S = C_5H_8S_3 + 2H_2S,$$

oder unter Regenerierung des Schwefels sich zu schwefelfreien Verbb. kondensieren, nach Art des Benzaldehyds:

$$\text{a. } 2C_6H_5\cdot COH + S = C_6H_5\cdot CSH + C_6H_5\cdot COOH,$$
$$\text{b. } 2C_6H_5\cdot CSH = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 + 2S.$$

Die ersten Teile dieser Rkk. entsprechen vermutlich der Erscheinung der Rotfärbung bei der HALPHEN'schen Rk., während das Stattfinden der zweiten Teile mit dem Verschwinden der gebildeten Rotfärbung bei der längeren Wirkung des Sonnenlichts zusammenhängt.

Vf. hat 100 g Cottonöl in hermetisch verschlossenen Flaschen, einmal mit Zusatz von 2 g Schwefel, 17 Monate ununterbrochen dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Beide Flascheninhalte hatten in gleich starker Weise, um etwa $^4/_5$, ihre Aktivität gegenüber der HALPHEN'schen Rk. eingebüßt. Entgegen der früheren Angabe ist also Sonnenlicht allein im stande, die aktive Substanz des Cottonöls bezüglich der HALPHEN'schen Rk. zu modifizieren. (Chem.-Ztg. **26**. 10—11. 1/1. Chem. Lab. der Hochschule zu Sofia.) WOY.

G. Lunge, *Über die angebliche Reaktion von Brucin auf salpetrige Säure.* WINKLER (Chem.-Ztg. **25**. 586; C. **1901**. II. 442) giebt an, daſs salpetrige Säure in gleicher Weise gegen Brucin reagiere, wie Salpetersäure. Vf. hat früher (Z. f. angew. Ch. **1894**. 347; C. **94**. II. 254) ausgeführt, daſs Brucin mit salpetriger S. nicht reagiert. Durch neue Verss. bekräftigt er diese Behauptung und weist nach, daſs abweichende Beobachtungen durch die schnelle, nur durch ganz besondere Vorsichtsmaſsregeln zu vermeidende Oxydation der salpetrigen S. zu Salpetersäure hervorgerufen worden sind. (Z. f. angew. Ch. **15**. 1—3. 7/1. 1902. [November 1901.] Zürich.) WOY.

Alessandro Cutolo, *Analyse der Öle.* Von den zur Prüfung der Reinheit des Olivenöls vorgeschlagenen Farbenrkk. hält Vf. nach seinen Erfahrungen diejenigen nach Behandlung mit Salpetersäure für die brauchbarsten. Bei der Arbeitsweise nach BACH, Schütteln gleichen Teiles Öl und Salpetersäure und 5 Minuten langes Erwärmen in sd. Wasserbade, vollziehen sich die Farbenrkk. so schnell, daſs man sie nicht genügend beobachten kann. Nach HAUCHECORNE schüttelt man 6 g Öl mit 2 g eines Gemisches von 3 Tln. Salpetersäure u. 1 Tl. W. u. setzt 20 Minuten in sd. W. ein. Die Öle teilen sich hierbei in zwei Gruppen, in solche, welche ungefärbt bleiben, und solche, die orangegelb werden. Für Gemische beider Gruppen ist diese Probe jedoch nicht recht empfindlich. Bei der Probe nach BRULLÉ wird 0,1 g getrocknetes Albumin zugesetzt. Diese Prüfung ist die beste, leidet aber an der Ungleichmäſsigkeit des Albumins und erfordert Sorgfalt, damit das Albumin sich nicht an den Glaswänden festsetzt und dann für sich beim Erhitzen Färbungen giebt.

Vf. schlägt daher ein neues, sehr haltbares Reagens vor. Er löst 1 g farblose Gelatine in 10—15 ccm Salpetersäure, D. 1,40, indem er einige Minuten im Wasserbade erwärmt u. füllt dann mit der gleichen S. zu 100 ccm auf. Von diesem Reagens erhitzt man 1 ccm mit 5 ccm Öl bis zum beginnenden Sieden, läſst 1—2 Minuten stehen und kühlt dann ab. Öl- u. Säureschicht bleiben ungefärbt bei Mandelöl und Nuſsöl. Die Ölschicht färbt sich bei Olivenöl hellgelb, Ricinusöl orangegelb, Sesamöl orange, Leinöl rotorange, Aprikosenöl rot, Cottonöl rotbraun, Hanföl rötlich, Colzaöl

rötlichbraun, Mohnöl und Traubenkernöl braun. Die Säureschicht bleibt ungefällt bei Ricinusöl, ist intensiv gelb bei Sesamöl und wird bei den anderen Ölen schwach gefärbt. Alle animalischen Öle geben starke Färbungen. Ein Zusatz von 5% Cotton- oder Sesamöl zu Olivenöl ist mit dieser Rk. noch sehr scharf erkennbar. Ist aber der Säuregehalt höher als 5%, so treten auch in reinen Ölen täuschende Färbungen auf. Licht u. Luft ausgesetzte Olivenöle, welche anfangs keine Färbung geben, zeigen nach einigen Monaten mit eingetretener Säurebildung sehr deutliche Farbenreaktion.

Vf. hat sich speziell mit dem Studium der Säurebildung in Ölen beschäftigt. Dieselbe geht mit einem Rückgang der Refraktometeranzeige parallel. Olivenöle, mit weniger als 5% freier S. als Ölsäure berechnet, hatten mit dem ZEISS'schen Butterrefraktometer bei 25° C. 63°, mit 22% freier S. nur noch 58° Refraktion. Bei Olivenöl mit 10% Cottonölzusatz fiel die Anzeige von 66° auf 61°, während der Säuregehalt von unter 5% auf 12% stieg. (Rev. intern. falsific. **14**. 146—48. Nov.-Dez. 1901. Städt. Lab. in Neapel.) WOY.

G. Fascetti u. **F. Ghigi**, *Nachweis von Margarine in Käse.* Nach Entfernung der Rinde verreiben Vff. den Käse mit Sand, geben unter fortwährendem Rühren W. von 30—35° zu, spülen dann in einen $^1/_2$-Literkolben über, geben noch W. zu, schütteln 5 Minuten lang kräftig, worauf sich das Fett oben abscheidet, durch Wasserzugabe in den Kolbenhals gebracht u. dort herauspipettiert wird. Man wäscht das Fett mit h. W. aus, löst es dann in Ä. oder PAe., dekantiert oder filtriert die Fettlsg. und benutzt das vom Lösungsmittel befreite Fett zur Bestimmung der REICHERT-MEISSL'schen Zahl und der Refraktion. Zur gleichzeitigen Bestimmung des Prozentgehaltes an Fett bringt man die äth. Lsg. auf ein bestimmtes Volum, dunstet einen aliquoten Teil ab und wägt den Rückstand. (Rev. intern. falsific. **14**. 150. Nov.-Dez. 1901.) WOY.

W. Autenrieth, *Über das Verhalten des Morphins und Strychnins bei der Leichenfäulnis.* Vf. berichtet über einen Fall, in dem das Morphin selbst bei länger andauernder Leichenfäulnis so gut wie gar nicht zers. worden war. Das Verf. von STAS-OTTO liefert bei der Ermittelung von Alkaloiden in Körperteilen gute Dienste. Zum Ausschütteln des Morphins bedient sich Vf. stets des Chloroforms statt des Amylalkohols; die betreffende, ammoniakalisch gemachte Fl. wird sofort mit viel Chloroform auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln einige Minuten lang erwärmt. Um die Chloroformschicht klar zu erhalten, fügt man derselben einige Körnchen NaCl nach ihrer Scheidung von der wss. Schicht hinzu. Schon wegen seines Gehaltes an Furfurol kann der käufliche Amylalkohol die Unters. auf Alkaloide störend beeinflussen; der Rückstand von der Chloroformausschüttelung gestattet, die Rkk. auf Morphin direkt anzustellen. Selbst aus einer $1^1/_2$ Jahr lang gefaulten M. von Magen und Darm mit ihrem Inhalt liefs sich das Morphin durch Behandlung nach STAS-OTTO im Rückstande des Chloroformextraktes scharf nachweisen.

Zum *Nachweis von Morphin im Harn* verfährt Vf. in folgender Weise: 150 ccm des Harns werden mit Weinsäure angesäuert, zum Sirup eingedampft und mit dem mehrfachen Vol. A. aufgekocht; das Filtrat wird nach STAS-OTTO auf Morphin untersucht. Auch hierbei zieht man, wie bei den Leichenteilen, sowohl die weinsaure, wie die mit Natronlauge alkal. gemachte, wss. Fl. mit gröfseren Mengen Ä. wiederholt aus, um Stoffe, die die Morphinrkk. stören könnten, möglichst zu entfernen. Der mit sd Chlf. hergestellte Auszug von der ammoniakal. gemachten Fl. liefert beim Eindunsten einen Rückstand, in dem mit dem FRÖHDE'schen Reagens, durch die HUISEMANN'sche u. die PELLAGRI'sche Probe Morphin deutlich nachgewiesen werden konnte. Oxydimorphin (Pseudomorphin), das nach LAMAL im Organismus aus Morphin

entstehen soll, liefs sich im Chloroformrückstande durch die von DONATH angegebenen Rkk. nicht auffinden. — Bei akut verlaufenden Vergiftungen durch Opium geht die Mekonsäure unverändert in den Harn über. Harn, der $1^1/_4$ Jahr lang der Fäulnis ausgesetzt gewesen war, und in dem ursprünglich Mekonsäure und Morphium nachgewiesen wurden, enthielten nach dieser Zeit wohl das Alkaloid, aber keine Mekonsäure mehr. Ptomaine hat Vf. bei der Unters. von stark verwesten Leichenteilen nicht auffinden können. Dieselben dürften wohl nur bei Verarbeitung sehr grofser Mengen von Fäulnismaterial isolierbar sein. Um fettige, harzige Stoffe und Alkalisalze, die in wasserhaltigen Ä. oder Chloroform übergehen können, zu vermeiden, mufs man die Äther- und Chloroformschichten im trockenen Kolben gut absitzen lassen. Der geklärte Äther- oder Chloroformauszug wird durch ein trockenes Filter gegossen. Ist der aus der alkal. Lsg. gewonnene äth. Rückstand von schmierigem Aussehen, so wird er mit ca. 1%iger HCl angerührt u. die Fl. filtriert; das Filtrat wird mit NaOH wieder alkal. gemacht und mit Ä. ausgezogen. Dieser Ä. hinterläfst das Alkaloid in nahezu reinem Zustande.

Strychnin läfst sich ebenfalls nach STAS-OTTO mittels der obigen Chloroformmethode sicher nachweisen. Um das Alkaloid schön krystallisiert zu gewinnen, wird es nochmals in w. Ä. oder wenig A. gel. und die Lsg. verdunsten gelassen. Durch den Fäulnisprozefs wird ein grofser Teil des ursprünglich vorhandenen Strychnins chemisch verändert oder völlig zers. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs bei der Fäulnis aus dem Strychnin Reduktionsprodd. entstehen, die noch die charakteristischen giftigen Eigenschaften der Muttersubstanz haben, aber nicht mehr mit H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ charakteristisch reagieren. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **11**. 494—502. [3/12. 1901.] Freiburg i. B.) PROSKAUER.

O. Makowka, *Über die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn nach Jolles*. Vf. hat mit der Methode von JOLLES (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 222; C. **1900**. I. 1105) vergleichende Unterss. angestellt. Er beschreibt die von ihm hierbei innegehaltene Arbeitsweise, welche von der von JOLLES angegebenen kaum abweicht. In einer Reihe von normalen und pathologischen Harnen wurde der Gehalt an Harnsäure einerseits nach der LUDWIG-SALKOWSKI'schen, andererseits nach der JOLLES'schen Methode bestimmt. Hierbei liefert die JOLLES'sche Methode etwas höhere Werte als die LUDWIG-SALKOWSKI'sche Methode, und zwar beträgt das Plus im Mittel ca. 2,1%. Nachdem die LUDWIG-SALKOWSKI'sche Methode bei reiner Harnsäure im Durchschnitt ca. 2% zu wenig ergiebt, so ist anzunehmen, dafs die volumetrische Methode bei Einhaltung der angegebenen Vorschriften auch in Harnen sehr exakte Resultate liefert.

Die für die Oxydation der Harnsäure von JOLLES gegebene Formel dürfte den Thatsachen nicht entsprechen. Die Oxydation durch $KMnO_4$ u. Schwefelsäure vollzieht sich in zwei unterscheidbaren Phasen, deren erste auf Zusatz des ersten Atoms Sauerstoff etwa bis zu dem für die FOLIN'sche titrimetrische Methode mafsgebenden Endpunkt reicht, und bei welcher auch die Hälfte der vorhandenen Harnsäure in Harnstoff übergeführt wird, u. deren zweite auf Zusatz des zweiten Atoms Sauerstoff bis zum Endpunkt der Rk. sich vollzieht, wobei die Rk. langsamer vor sich geht, und die gesamte Harnsäure in Harnstoff übergeführt wird. Die Formel der Oxydation wäre:

$$C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + 2O = 2CO(NH_2)_2 + 2CO_2 + CO.$$

(Chem.-Ztg. **25**. 1159—60. 25/12. 1901.) WOY.

H. Pellet, *Methoden der Düngeranalysen*. (Schlufs von Ann. Chim. anal. appl. **6**; C. **1901**. II. 1177.) Der Vf. beendet die Besprechung der in den verschiedenen Kulturstaaten vereinbarten Methoden. Der nächste internationale Kongrefs dürfte

über folgende Punkte Vereinbarungen zu treffen haben: 1. Bei welcher Temperatur sind Düngemittel zu trocknen, welche Salze enthalten, die ihre Feuchtigkeit bei 100° noch nicht völlig abgeben? 2. Welches ist die beste Konzentration der Waschfl. für Kaliumplatinchlorid? 3.—4. Welche Umrechnungsfaktoren sind für Kaliumplatinchlorid und Platin auf Kalium zu verwenden? 5. Regelung der Zus. der Ammoncitratlsg., Dauer der Einw. und Höhe der innezuhaltenden Temperatur. Vf. plädiert für Lsg. in Hitze. 6. Einheitliche Herst. der Magnesiamixtur. 7. Annahmen der Methode Ruffle-Houzeau zur Gesamtstickstoffbestimmung als gleichwertig der Methode Kjeldahl-Jodlbauer, Benutzung von eisernen Destillationskolben und Kalkoxalat. 8. Bestimmung des Ammoniaks nur durch Dest. mit MgO und nach Vorbehandlung der Lsg. mit einer schwachen S., um auch das NH_3 des Ammoniakmagnesiaphosphats zu erhalten. 9. Benutzung von Ferroammonsulfat bei Bestimmung der Salpetersäure. 10. Bestimmung des Eisens nach der Methode Weil nur mit Zinnchlorür. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 418—22. u. 452—56. 15/11. u. 15/12. 1901.) Woy.

G. Lunge, *Zur kalorimetrischen Untersuchung von Brennmaterialien.* Auf die Bemerkungen von Hempel (Z. f. angew. Ch. **14**. 793; C. **1901**. II. 1275) erwidert Vf., dafs er bei den Preisangaben nur den Mahler'schen Apparat im Auge gehabt, der 1500 M kostet, aber sehr dauerhaft sei, während der billige Hempel'sche App. sehr schlecht haltbar ist. Unverständlich sei der Einwurf gegen die Vorschrift, dafs man beim Natriumsuperoxyd keine Kohlen mit über 2½% Feuchtigkeit verbrennen dürfe, auch die Befürchtung eines Fehlers durch Wasseranziehung getrockneter Kohlen ist unbegründet. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1270—72. 17/12. 1901. Zürich.) Woy.

Technische Chemie.

F. Haber und **R. Geipert**, *Versuche über Aluminiumdarstellung.* Es wurden Anordnungen ersonnen und geprüft, durch welche auch im Laboratoriumsmafsstabe eine kontinuierliche Darst. von Aluminium durchgeführt werden konnte. Es war dadurch möglich, den Einfluſs der Zus. des Bades, der Spannung und anderer Umstände auf die Aluminiumgewinnung zu studieren und mangels direkter Angaben auf die technische Aluminiumdarstellung Schlüsse zu ziehen. Am besten erwies es sich, als Tiegel und gleichzeitig als Kathode einen ausgehöhlten, gut getrockneten Kohleblock zu wählen. Die Dimensionen waren aufsen 245 × 245 × 175 mm. Die Bohrung hatte unten 113, oben 138 mm Durchmesser u. 70 mm Höhe. Die Kohleanode hatte einen Durchmesser von 66 mm. Für die kontinuierliche Durchführung der Ektrolyse war eine bequeme Stellungsänderung der Anode von gröfster Wichtigkeit. Die Anordnung der Ofenteile und des Flüssigkeitswiderstandes werden genau beschrieben u. durch Zeichnungen erläutert. Als Materialien dienten ein künstlicher Kryolith mit 96,3% eines Gemisches der Formel $Al_2F_6 \cdot 3{,}4\,NaF$, eine reine Thonerde und ein natürlicher Kryolith, $Al_2F_6 \cdot 6\,NaF$, mit 3,1% SiO_2.

Für Vorversuche diente ein kleinerer Ofen mit innerer Öffnung des Kathodenraums von 6,5 cm Tiefe und 7 cm lichter Weite, bei einem Anodendurchmesser von 3,5 cm. Es konnten dabei mit 6—10 Volt u. 50 Ampère in einem Bade aus 170 g künstlichem Kryolith und 30 g Thonerde Aluminiumkugeln von 4—5 g erhalten werden. Dauerversuche wurden nur mit dem gröfseren Ofen durchgeführt. Die Stromquelle, eine Dynamomaschine, lieferte 300—400 Ampère bei 125 Volt, von denen aber nur 7—10 Volt für die Elektrolyse benutzt wurden. Die Kathodenstromdichte ist am besten 3 Amp./qcm. Wichtig ist die Verwendung reiner Ausgangsmaterialien. Die Elektrolyse verläuft so ruhig und gleichmäfsig wie eine elektro-

analytische Metallfällung, wenn die Dimensionen richtig gewählt sind, und die Anode entsprechend der Ansammlung des geschmolzenen Aluminiums am Boden gehoben wird. Der Elektrolyt enthält in der Fällungszone am besten 1 Teil Fluornatrium, 1 Teil Fluoraluminium, 1 Teil Thonerde. Während die erstarrte Schmelze D. 3,17 besitzt, also schwerer ist als das feste Aluminium, ist bekanntlich die geschmolzene Schmelze leichter als das Aluminium, so dafs letzteres nicht an die Oberfläche tritt. Enthält aber das Bad zu viel Thonerde, so wird dadurch sein D. erhöht, so dafs leicht Aluminium nach oben tritt und Kurzschluſs verursacht. Ein hoher Gehalt an Fluoraluminium begünstigt die Elektrolyse, weil er das Bad leichter flüssig macht. Die Badtemperatur ist helle Rotglut. Die Stromausbeute war 50—55% der theoretischen; die Spannung 8,5 Volt, konnte aber bis auf 7 Volt herabgedrückt werden. Der Energieverbrauch betrug 55—63 Pferdekraftstunden für 1 kg Aluminium, während technisch 40—45 Pferdekraftstunden gebraucht zu werden scheinen. Die Anfangsfüllung des Elektrolysierraumes betrug etwa 1000 g künstlicher Kryolith und 200 g Thonerde, wozu bei fünfstündiger Dauer der Elektrolyse noch 885 g künstlicher Kryolith und 927 g Thonerde kamen. Es wurden Aluminiumkugeln von über 200 g erhalten. Das Metall war sehr rein — 0,034% Si, 0,05% C, 0,23% Na — u. hatte auch entsprechende mechanische Eigenschaften. — Die allmähliche Vervollkommnung in den Erzeugnissen der elektrochemischen Aluminiumdarstellung scheint nicht irgend welchen geheim gehaltenen Abänderungen des elektrolytischen Prozesses, sondern der Benutzung reiner Materialien und aschenarmer Anoden zuzuschreiben zu sein. Die Notwendigkeit, während der Elektrolyse nicht nur die Thonerde, sondern auch das Fluorid immer wieder zu ersetzen, scheint durch die teilweise Verflüchtigung der Fluoride von Aluminium und Natrium gegeben zu sein. (Z. f. Elektrochemie **8**. 1—8. 26—33. 2/1. 9/1. Karlsruhe. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

F. Foerster u. **Erich Müller**, *Über die bei der elektrolytischen Darstellung von Alkalihypochloriten und -chloraten erreichbaren Strom- und Energieausbeuten.* Wie IMHOFF und E. MÜLLER unabhängig voneinander gezeigt haben, wird durch einen Zusatz von Chromat zum Elektrolyten die Reduktion des Hypochlorits an der Kathode erheblich herabgesetzt und dadurch die Stromausbeute erhöht. Es gelingt bei 82% Stromausbeute, den Gehalt der Lsg. an bleichendem Chlor auf 30,1 g im Liter zu erhöhen. Die Vermehrung der Ausbeute durch Herabminderung der Sauerstoffentw. an der Anode wurde durch Anwendung platinierter Platinanoden erreicht Die Verwendung schwarz platinierter Elektroden bietet dabei noch den besonderen Vorteil, dafs, wie schon LORENZ u. WEHRLIN gezeigt haben, dadurch die Klemmenspannung an der Anode um 0,6, an der Kathode um 0,4 Volt herabgeht. Elektrolysiert man eine mit Kaliumchromat versetzte neutrale Alkalichloridlsg. bei niederer Temperatur zwischen platinierten Elektroden, so sind die für die Hypochloritbildung günstigsten Bedingungen gegeben. Es sinkt der Energieverbrauch auf etwa 13 Wattstunden für 1 g Hypochloritsauerstoff in Verss., in denen die bisher höchste Konzentration an bleichendem Chlor, nämlich 38,5 g im Liter bei 87% Stromausbeute, erreicht wurde. Der theoretische Wattstundenverbrauch ist 7,2. Technisch noch nicht gelöst ist die Frage, eine festhaftende Platinierung herbeizuführen. An der Anode werden bei hohen Stromdichten nicht unerhebliche Mengen Platinschwarz abgerissen. Auch an platinierter Elektrode tritt bei hohen Hypochloritkonzentrationen Chloratbildung ein, die der Übersteigung eines gewissen Bleichwertes eine Grenze setzt.

Eine zweite Reihe von Verss. war auf Verminderung der anodischen Sauerstoffentw. bei der Chloratdarst. gerichtet. Die bisherigen Unterss. hatten ergeben, dafs, wenn die Hypochloritkonzentration eine gewisse Grenze erreicht hat, Sauerstoffentw. und Hand in Hand Chloratbildung eintritt. Durch die die

letztere begleitende Sauerstoffentw. wurde die Stromausbeute an Chlorat auf 64 bis 70% herabgedrückt. Da nun aber nach der von den Vff. vertretenen Ansicht das Chlorat durch die oxydierende Wirkung der freien unterchlorigen S. aus Hypochlorit gebildet wird, ist es nicht nötig, das Auftreten von freier unterchloriger S. durch Sauerstoffentw. an der Anode zu bewirken. Man kann dasselbe billiger erreichen, wenn man eine neutrale Alkalichloridlsg. der Elektrolyse unterwirft und, noch ehe der Höchstwert der Hypochloritkonzentration erreicht ist, eine dem entstehenden Hypochlorit knapp äquivalente Menge Salzsäure zusetzt. Es gelingt dabei, an glatter Platinanode Chlorat mit 90%, an platinierter Elektrode mit noch höherer Stromausbeute darzustellen. Verwendet man noch den Chromatzusatz u. platiniert auch die Kathode, so braucht man für 1 g Chloratsauerstoff nur 12,5 Wattstunden, während 7,4 der theoretische Verbrauch ist. Dies Ergebnis wurde bei einer Stromdichte von 1170 Amp./qm erhalten und verbessert sich bei geringeren Stromdichten. (Z. f. Elektrochemie **8**. 8—17. 2/1. Dresden. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

C. Haeussermann, *Zur Technologie der Anhydridverfahren.* Vf. weist auf die Wichtigkeit des DE HAEN'schen Patentes hin, bei welchem zur Übertragung von Luftsauerstoff auf schweflige Säure an Stelle der seither benutzten Substanzen mit sehr gutem Erfolg Vanadinsäure benutzt wird. Durch die kürzlich erfolgte Entdeckung grofser Vanadinerzablagerungen in den Vereinigten Staaten ist Vanadin billig geworden. Vanadin hat bisher als Sauerstoffüberträger zur Erzeugung von Anilinschwarz auf der Baumwollfaser an Stelle von Kupferverbb. Verwendung gefunden. In RICHARD MEYER's Jahrbuch der Chemie für 1890 findet sich übrigens schon eine Notiz über die Brauchbarkeit der Vanadinsäure zur Herst. von Schwefelsäureanhydrid aus schwefliger S. u. Luftsauerstoff. (Chem.-Ztg. **26**. 6—7. 1/1.) WOY.

C. W. Volney, *Die Fabrikation von Salpetersäure.* II. Teil. In Fortsetzung seiner im I. Teile (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 544; C. **1901**. II. 508) veröffentlichten Unters. über den Mechanismus der Einw. von konz. H_2SO_4 auf $NaNO_3$ bei vermindertem Drucke, stellt Vf. fest, dafs bei einem Drucke von 150—110 mm die erste Phase der Einw., d. h. die Einw. von freier H_2SO_4 auf das Nitrat bei ca. 74° stattfindet, während bei ca. 85° in zweiter Phase die Rk. zwischen Natriumpolysulfat und $NaNO_3$ vor sich geht. Während beider Phasen zeigen die Monohydratdämpfe einen unter 30° liegenden Kp., trotzdem die Temperatur des angewandten Ölbades bis 140° ansteigt. Die erhaltene HNO_3 ist vollständig konz. und rein. Da aber wiederholt eine so starke Rauchentwickelung stattfindet, dafs eine Kontrolle des Prozesses unmöglich ist, wenden die Erfinder des Vakuumprozesses H_2SO_4 von 60° Bé. an. Dabei wird HNO_3 von nur ca. 40° Bé. erhalten und zur Erzeugung stärkerer Konzentrationen mufs eine nochmalige Dest. über konz. H_2SO_4 vorgenommen werden, was eine bedeutende Verteuerung des Verf. bedingt. Vf. hat auch den Verlauf der Einw. von H_2SO_4 von 60° Bé. bei gewöhnlichem Drucke und einem Drucke von 120 mm untersucht. In diesem Falle findet die B. von Natriumpolysulfat nicht statt. Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs bei Anwendung von H_2SO_4 von 60° Bé. der Vakuumprozefs keinen wesentlichen Vorteil vor der Dest. bei gewöhnlichem Drucke bietet, da das in der S. enthaltene W. die Umsetzungstemperatur so weit herabsetzt, dafs HNO_3 von der Konzentration, wie sie bei der Operation entsteht, keine bedeutende Zers. erleidet. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1189—91. 31/12. [22/11.*] 1901. New-York.) ALEXANDER.

Gustav Rauter, *Reduktions- und Oxydationsvorgänge im schmelzenden Glase.* Die sich beim Schmelzen des Sulfatglases abspielenden Vorgänge sind noch recht wenig aufgeklärt. Bei der sog. Gelbfärbung des Glases mittels Schwefel wird die Reduktion des Sulfats bis zur B. von Na_2S geführt. Schmilzt man weiter, so tritt eine

Braunfärbung des Glases auf, welche vermutlich auf B. von Mehrfachschwefelnatrium beruht. Ob an dieser Umsetzung das Eisenoxyd des Glasgemenges oder Na_2SO_4 u. SiO_2, oder SO_2 teilnehmen, schliefslich ob das Schwefelnatrium im Glase als solches oder als Sulfosilikat vorhanden ist, ist noch ganz unaufgeklärt. (Z. f. angew. Ch. **15**. 7—8. 7/1.) WOY.

Rafael Granja, *Die Fabrikation von Zinnfolie und Flaschenkapseln.* Man unterscheidet Zinnfolie aus reinem Zinn, Kompositionsfolie und Deutsche Folie. Kompositionsfolie besteht aus einem Kern von Blei, der beiderseits mit einer Schicht Zinn bedeckt ist, während Deutsche Folie aus Zinn dargestellt wird, das mit einigen Prozenten einer geheim gehaltenen Metallkomposition legiert ist. Der Feinheitsgrad der Folie wird durch die Anzahl Quadratzoll ausgedrückt, die ein Pfund (engl.) derselben bedecken würde. Der erreichbare Grenzwert beträgt bei Folie aus reinem Zinn 10000, bei Kompositionsfolie 7000, bei Deutscher Folie 14000 Quadratzoll. Fernerhin beschreibt Vf. die zur Fabrikation von Zinnfolie und Flaschenkapseln gebräuchlichen Maschinen und die dabei nötigen Manipulationen. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1191—92. 31/12. [22/11.*] 1901. New-York.) ALEXANDER.

L. Magnier de la Source, *Zum Gipsen des Weines.* Vf. hat früher gezeigt, dafs die beiden Formeln, welche die Umsetzung des Weinsteins durch Gips zu freier Weinsäure, Kaliumtartrat und Dikaliumsulfat oder Kaliumtartrat und Monokaliumsulfat wiedergeben, die Wirkung des Gipsens nicht erschöpfen. So zeigt sich z. B. öfters nach dem Gipsen durchaus keine Vermehrung der freien S. (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 774; C. **96**. I. 132). Moste und Jungweine können sehr grofse Mengen von Weinsäure u. Kaliumsalzen gleichzeitig in Lsg. halten, ohne dafs sich Weinstein ausscheidet. So enthielt ein Jungwein bei 0,143 g Zucker und 10% A. 0,554 g Weinsäure und 0,156% K_2O in 100 ccm. Ein derartiger Wein würde in der Butte gegipst eine grofse Menge Kaliumsulfat bilden können, ohne seine Gesamtsäure zu erhöhen. Es setzen sich eben erst die schwächeren im Wein vorhandenen SS. um. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 444—46. 15/12. 1901.) WOY.

N. Petkow, *Bulgarische Weine.* Bulgarien produziert vorzügliche Weine, vorwiegend schwere, herbe Rotweine, aber auch Weifsweine, die hinsichtlich ihres Geschmackes und ihrer Farbe südfranzösischen u. spanischen Weifsweinen ähneln. Vf. teilt Analysen von 31 Weifsweinen und 52 Rotweinen mit. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 1153—58. 31/12. 1901. Chem. Staatslab. in Sofia.) WOY.

Dunbar, *Reinigung von Zuckerfabrikabwässern mittels des Oxydationsverfahrens.* Vf. beschreibt die in der Zuckerfabrik Wendessen während einer Campagne durchgeführte Abwässerreinigung, bei der die Abwässer nach dem Verweilen in einem Schlammteich mehrere Stunden in einem mit Kesselfeuerungsschlacken beschickten Becken und dann nochmals in einem ebenso befüllten eisernen Behälter gehalten wurden. Die auf äufsere Beschaffenheit, Durchsichtigkeit, Geruch und Oxydierbarkeit ausgedehnte Unters. der gereinigten und ungereinigten Abwässer ergab, dafs auf diesem Wege bei täglich zweimaliger Beschickung der beiden Schlackenkörper ein Prod. erzielt werden konnte, das den spezifischen Rübengeruch nicht mehr besafs und beim Stehen an der Luft der stinkenden, unter B. von H_2S stattfindenden Fäulnis nicht mehr anheim fiel. Bei fünffacher Verdünnung des gereinigten W. blieben Fische darin selbst längere Zeit völlig munter. (Z. Ver. Rüberzucker.-Ind. **1901**. 1014—20. Dezember. Hamburg. Hyg. Inst.) MACH.

Niederstadt, *Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg. Senf*, der in Pulverform zu sehr billigen Preisen aus China kam, erwies sich stark mit Stärkemehl versetzt.

Die Margarinefabrikation liefert jetzt mit Hilfe von Eigelb und gut schmeckendem Fett sehr gute Prodd. Es wurden zwei Proben amerikanischer, getrockneter *Äpfelscheiben* angetroffen, welche zinkhaltig waren. (Rev. intern. falsific. **14**. 143. Novbr.-Dezbr. 1901.) Woy.

Harry Smith, *Die Einwirkung von Licht auf farbige Messinglacke.* Messinglacke bestehen gewöhnlich aus einer methylalkoh. Schellacklsg., die zuweilen ungefärbt angewandt wird, meistens aber zur Erzeugung eines goldenen oder kupferfarbigen Tones gefärbt wird. Hierzu dienen gewöhnlich Farben vegetabilischen Ursprungs, u. zwar Safran, Curcuma, Drachenblut, Sandelholz u. Gutti, die beständiger sein sollen, als Teerfarben. Vf. hat mit vegetabilischen u. mit Teerfarben gefärbte Lacke dargestellt und mit denselben Messingröhren lackiert, die er, nachdem sie zur Hälfte durch schwarzes Papier geschützt waren, 11 Monate lang dem Sonnen- oder zerstreuten Tageslichte aussetzte. Dabei fand er 1., daſs die vegetabilischen Farben Curcuma, Sandelholz, Saffran, Drachenblut u. Orlean durch den Einfluſs des Sonnenlichts verblassen, 2., daſs Curcuma, Saffran u. Orlean unter dem Einfluſs des Sonnenlichts lackiertes Messing schwärzen, 3., daſs die Anilinfarben Metanilgelb, Auramin und Primulin das Messing nicht schwärzen u. sich deshalb besser zum Gelbfärben von Lacken eignen, als Curcuma, Saffran und Orlean, 4., daſs sich Drachenblut besser zur Erzeugung kupferfarbiger Lacke eignet, als das Sandelholz, weil es nicht so schnell und vollständig verblaſst, und 5., daſs Gutti die geeignetste Farbe zur Erzeugung gelber und goldfarbiger Lacke ist, weil es am langsamsten verblaſst und Messing nicht schwärzt. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1188—89. 31/12. [28/11.*] 1901. Newcastle.) Alexander.

E. Valenta, *Zur Bestimmung der Deckkraft von Druckfarben.* Vf. hat hierzu ein kolorimetrisches Verf. ausgearbeitet, welches auf folgendem Prinzip beruht. Wird eine Druckfarbe auf einer schwarzen Fläche, welche alles Licht absorbiert, gleichmäſsig in einer Schicht von bestimmter Dicke verteilt, so wird, wenn die Dicke der Schicht eine bestimmte Grenze nicht überschreitet, die Menge des von der Flächeneinheit reflektierten, farbigen Lichtes eine kleinere sein, als jene, welche von derselben Menge der in gleich dicker Schicht auf einer weiſsen Fläche gleicher Gröſse verteilten Farbe reflektiert wird. Je gröſser die Deckkraft einer Farbe ist, umso gröſser wird die Menge des reflektierten, farbigen Lichtes, gleiche Umstände vorausgesetzt, bei Benutzung der schwarzen Unterlage gegenüber jener bei weiſser Unterlage sein, da die erstere ja doch alles bis zu ihr durchdringendes Licht verschluckt, während es bei der weiſsen Unterlage reflektiert wird. Es handelt sich also nur darum, die in beiden Fällen reflektierten Mengen farbigen Lichtes zu messen, u. man wird in der Lage sein, die Deckkraft einer beliebigen Farbe durch das prozentuale Verhältnis der beiden reflektierten Lichtmengen auszudrücken.

Man reibt die zu prüfende Farbe mit einer bestimmten, stets gleich groſs zu nehmenden Menge dünnen Firnisses zu einer Druckfarbe u. bedruckt mit Benutzung des lithographischen Steines oder einer Thonplatte in der Presse damit ein Stück rein weiſses u. ein Stück mattes, schwarzes Papier. Als Kolorimeter dient das von Schmidt und Haensch gelieferte Stammer'sche Kolorimeter (Österr. Chemiker-Ztg. **3**. 265; C. **1900**. II. 223). Man stellt die weiſse Porzellanplattte des Kolorimeters, welche als Reflektor dient, horizontal u. schiebt in jene Hälfte des Kartonrähmchens, welches sich unter dem Flüssigkeitsrohre befindet, ein Stück weiſses Papier, in die zweite Hälfte ein Stück desselben, aber bedruckten Papieres, füllt das Rohr mit einer Farbstofflsg., deren Farbe mit jener der Druckfarbe übereinstimmt, u. bestimmt die Höhe jener Farbstofflsg., welche erforderlich ist, damit beide Hälften des Gesichtsfeldes, abgesehen von der Helligkeit, gleich stark gefärbt sind. Die als Durchschnitts-

zahl mehrerer Ablesungen erhaltene Zahl W entspricht der von der bedruckten, weifsen Fläche reflektierten Menge farbigen Lichtes. Man bringt nunmehr statt des weifsen, bedruckten Papieres ein mit derselben Menge derselben Farbe bedrucktes Blatt schwarzen Papieres, dämpft die Helligkeit des von der anderen Hälfte des Rähmchens reflektierten Lichtes so weit, dafs beide Felder gleich hell erscheinen, u. stellt auf gleiche Färbung beider Gesichtshälften ein. Die jetzt erhaltene Zahl S entspricht jener Menge farbigen Lichtes, die von der bedruckten schwarzen Fläche reflektiert wird. Das Verhältnis S : W, in Prozenten von W ausgedrückt, giebt ein Mafs für die Deckkraft des Farbstoffes.

Die Methode giebt im Vergleich mit „Standards" unabhängige, ziffermäfsige, positive Resultate. Sie ist, wenn eine Presse zur Verfügung steht, welche ein gleichmäfsiges Aufdrucken der Farbe vom Steine oder von der Thonplatte gestattet, leicht und rasch durchführbar. (Österr. Chemiker-Ztg. **4**. Nr. 32. Sep. v. Vf. Photochem. Lab. der k. k. graph. Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.) Woy.

E. Leidié, *Untersuchung einer alten Tinte.* In den Ruinen der alten Römerstadt Vertillum fand man ein Gefäfs, das man anfangs für ein Salben- oder Schminkkästchen hielt, das aber seines Inhaltes und seiner Form halber als eine Art Schreibzeug angesehen werden mufste. Der in demselben noch vorhandene Stoff war von schwarzer Farbe, in W. unl.; in W. verteilt, färbte er Papier, wie Chinatinte, schwarz. Fette oder andere Substanzen, die auf die Verwendung des Stoffes zum Schminken oder als Cosmeticum schliefsen lassen könnten, waren nicht nachzuweisen. Dagegen deuteten alle Rkk. darauf hin, dafs man es mit einer Kohle zu thun hatte, die in ihrem Verhalten mit dem Kienrufs oder Elfenbeinschwarz und dgl. viel Übereinstimmung aufwies. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 13—16. 1/1. Lab. v. Bourquelot.) Proskauer.

E. Siermann, *Zur Destillation der Holzabfälle.* Vf. berichtet über Betriebsergebnisse mit dem Schneider'schen App. DRP. 107 224, Verkohlung von Sägespänen in einem liegenden, sich um seine Längsaxe drehenden eisernen Cylinder mit Aufsenfeuerung, der von einer in der Längsrichtung liegenden Welle durchzogen ist, an der Flügelschrauben u. eine Schnecke sitzen. (Chem.-Ztg. **25**. 1158. 25/12. 1901.) Woy.

Ernst Schmatolla, *Über Rauchentstehung und Rauchverhütung.* Vf. bespricht Ursachen der Rauchbildung und deren Verhütung durch passende Einrichtung der Feuerungsanlagen u. rationellen Feuerungsbetrieb. (Z. f. angew. Ch. **14**. 1272—82. 17/12. 1901. Vortrag im Berliner Bezirksverein deutscher Chemiker.) Woy.

Bibliographie.

Encyclopédie, Petite, de Chimie industrielle. Publiée sous la direction de **F. Billon**. (30 volumes.) Vol. 21: La parfumerie par **A. Perret**. Paris 1901. 12. 160 pg. av. figures.

Prix de chaque volume Mark 1,40; prix de souscription pour la collection complète Mark 33.

Fischer, K. T., Der naturwissenschaftliche Unterricht in England, insbesondere in Physik und Chemie. Mit einer Übersicht der englischen Unterrichtslitteratur zur

Physik und Chemie. Leipzig 1901. gr. 8. VIII u. 94 SS. mit 3 Tafeln u. Abbildungen. Leinenband. Mark 3,60.

Fleischmann, W., Lehrbuch der Milchwirtschaft. 3., neu bearbeitete Auflage. Leipzig 1901. gr. 8. XII u. 506 SS. mit 2 Tafeln u. 80 Abbildungen. Mark 10.

Garçon, J., Répertoire général ou dictionnaire méthodique de Bibliographie des Industries tinctoriales et des Industries annexes depuis les origines jusqu'à la fin de l'année 1896. 2 volumes et 1 vol. de table. Paris 1901. gr. in-8. Mark 85.

Hoyer, E. v., und **Kreuter**, F., Technologisches Wörterbuch. Deutsch-Englisch-Französisch. 5. Auflage. (3 Bände.) Band I: Deutsch-Englisch-Französisch. Wiesbaden 1902. gr. 8. VIII u. 884 SS. Mark 12.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von G. **Bodländer**. Für 1896. Heft VIII. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 92 u. 2281—2700. Mark 20.

Jahrgang 1896, jetzt vollständig, 2792 SS. Mark 90.

Jennison, F. A., Die Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen. Autorisierte Übersetzung aus dem Englischen von R. KÜBENCAMP. Dresden 1901. 8. 160 SS. mit 16 Farbmustertafeln. Mark 10.

Lewkowitsch, J., Chemical Analysis of Oils, Fats, Waxes and of the commercial Products derived therefrom. 2. edition, revised and enlarged. London 1901. 8. cloth. Mark 26.

— The Laboratory Compendium to Fats and Oils Industries. London 1901. 8. cloth. Mark 6,20.

Marcus de Vèze (E. Bosq), La transmutation des Métaux. L'or alchimique et l'argent-aurum; divers procédés. Paris 1901. 8. Mark 1,80.

Menschutkin, N., Analytische Chemie. 9. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1901. 8. 201 SS. Mark 5.

Munk, J., Physiologie des Menschen und der Säugetiere. 6. Auflage. Berlin 1902. gr. 8. VIII u. 642 SS. mit 147 Holzschnitten. Mark 14.

Silbermann, H., Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern 1885—1900. An der Hand amtlichen Materials herausgegeben. (2 Bände.) Band I: Maschinen u. Apparate. Dresden 1902. 4. XIV u. 587 SS. mit 919 Abbildungen. Mark 36.

Sperber, J., Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie. Teil II. Zürich 1901. 8. 163 SS. mit Abbildungen. Mark 2,40.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1899—1901. 120 und 163 SS. mit Abbildungen. Mark 4,80.

Staedtler, H., Hygiene der Nahrungsmittel und der Verdauung. Belehrung über den Einfluſs der Nahrungs-, Genuſs und Heilmittel auf die Verdauungsorgane. Nebst einer Tabelle über Nahrungsmittelwerte. Leipzig 1901. gr. 8. III und 103 SS. Mark 2.

Stevenson, F. W., Modern Appliances in Gas Manufacture. London 1901. roy 8. 88 pg. cloth. Mark 5,20.

Tilden, W. A., Introduction to Study of chemical Philosophy. Principles of theoretical and systematic Chemistry. With answers to problems. 10. edition, completely revised and rearranged. London 1901. 8. 404 pg. cloth. Mark 5,80.

Van't Hoff, J. H., Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie. 2. Auflage. (3 Hefte.) Heft I: Die chemische Dynamik. Braunschweig 1901. gr. 8. XI u. 251 SS. mit 68 Abbildungen. Mark 6.

Wallace, R., Farming Industries of Cape Colony. London 1901. 8. 590 pg. with 14 maps, 6 plans, 81 plates and 92 illustrations. cloth. Mark 11.

Wichelhaus, H., Vorlesungen über chemische Technologie. Berlin 1902. gr. 8. VII u. 378 SS. mit zahlreichen Abbildungen. Mark 10.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12e. Nr. 127855 vom 22/5. 1900. [20/1. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einwertiger cyklischer Alkohole.* Die nach dem Verf. des Patents 123 909 (C. **1901**. II. 796) erhältlichen cis-Terpenglykole spalten beim Erhitzen mit verd. SS. oder anderen W. entziehenden Agenzien, zum Teil schon beim Erhitzen für sich, ein Molekül W. ab und gehen in einwertige, cyklische Alkohole (Terpencarbinole) vom Typus I. über, während die trans-Glykole bei gleicher Behandlung sich nicht verändern. Die so erhältlichen, ungesättigten Terpencarbinole geben bei der Reduktion mit Natrium in siedender, alkoh. Lsg. gesättigte Terpencarbinole vom Typus II.

I. $(C<)\,(C<)\cdot C\cdot CH_2OH$ / $(C<)\cdot(C<)\cdot CH$ (mit Doppelbindung)

II. $(C<)\cdot(C<)\cdot CH\cdot CH_2OH$ / $(C<)\cdot(C<)\cdot CH_2$

Die Terpencarbinole sind farblose, ölige oder krystallisierende, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Körper, die, wenn völlig rein, angenehm riechen u. bei der Oxydation die zugehörigen, auch auf anderem Wege darstellbaren Terpenaldehyde liefern (vgl. Patent 121 975; C **1901**. II. 248).

Behufs Umwandlung von *cis-Menthylglykol* in Dehydromenthylcarbinol wird ersteres zweckmäfsig mit 20% Schwefelsäure in einem Destillationsapp. zum Sieden erhitzt, indem man gleichzeitig durch Zutropfenlassen von W. das Niveau der sd. Fl. unverändert hält. Das cis-Menthylglykol spaltet sich hierbei in W. u. Dehydromenthylcarbinol, welches mit den Wasserdämpfen überdestilliert.

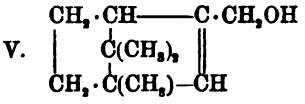
Dehydromenthylcarbinol (III.) ist ein dünnflüssiges, stark lichtbrechendes, nach Anis riechendes Öl. Kp_{18}. 99—101°. Bei der Einw. von Natrium auf die h. Lsg. von Dehydromenthylcarbinol entsteht *Menthylcarbinol* (IV.), ein farbloses, nach Anis

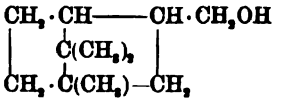
III. $CH_2\cdot CH\,CH(CH_3)_2]\cdot CH$ / $CH_2CH(CH_3)$——$C\cdot CH_2OH$ (mit Doppelbindung)

IV. $CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\,CH_2$ / $CH_2\cdot CH\,(CH_2)$——$CH\cdot CH_2OH$

riechendes Öl, Kp_{20}. 85—90°. Zur Darst. des *Dehydrocamphylcarbinols* (V.) wird in das geschmolzene Gemisch von *cis-* und *trans-Camphylglykol* oder besser noch in dessen h. benzolische Lsg. trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet und die Schmelze, bezw. die benzolische Lsg. sodann mit überschüssiger Sodalösung

im Dampfstrom destilliert. Das Dehydrocamphylcarbinol geht dabei als farblose Krystallmasse über, während das trans-Camphylglykol zurückbleibt. *Dehydrocamphylcarbinol* (V.) ist eine farblose, vanillinartig riechende, aus langen Nadeln bestehende Krystallmasse, Kp_{19}. 128—129°. Das daraus durch Reduktion mit Natrium und A. dargestellte *Camphylcarbinol* (VI.) ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, krystallisiert

V. 

VI. 

in Nadeln, F. 62—64°. Die Terpencarbinole sollen als Riechstoffe und zur Darst. von anderen Riechstoffen Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 127815 vom 8/2. 1901. [24/1. 1902].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitrokörper.* An Stelle der bisher zur Reduktion von Nitrokörpern zu den entsprechenden Aminen benutzten, in SS. ll. und daraus glatt Wasserstoff entwickelnden Metalle, wie z. B. Eisen, Zink, Zinn, soll das in SS. wl. u. daraus Wasserstoff nicht entwickelnde Kupfer zu dieser Reduktion der Nitrokörper in saurer Fl. verwendet werden. Diese Verwendung erscheint dadurch wertvoll, daſs das bei der Reduktion gel. Kupfer ohne jede Schwierigkeit durch den elektrischen Strom ausfällbar ist.

Kl. 22d. Nr. 127834 vom 30/5. 99. [18/1. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 124872 vom 21/5. 99.; vgl. C. **1901**. II. 962.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung schwarzer, Baumwolle direkt färbender Farbstoffe.* Dem Farbstoff des Hauptpatents ähnliche, bezw. analoge, ungebeizte Baumwolle in schwefelnatriumhaltiger Flotte ebenfalls in tiefschwarzen Tönen anfärbende Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man an Stelle des *Chinochlorimids* das *Chlorchinonchlorimid (aus o-Chlor-p-amidophenol)* oder das *Chinondichlorimid* (aus p-Phenylendiamin) dem Verf. des Hauptpatents unterwirft. Das chemische Verhalten der neuen Farbstoffe ist im wesentlichen das gleiche wie das des Farbstoffs des Hauptpatents; zu erwähnen ist noch, daſs aus der schwarzen Lsg. der Farbstoffe in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Eiswasser schwarze Flocken ausgeschieden werden.

Kl. 22d. Nr. 127856 vom 27/11. 98. [20/1. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 120560 vom 19/10. 98.; vgl. C. **1901**. I. 1187 und früheres Zus.-Pat. Nr. 127440, s. S. 287.)

The Clayton Aniline Co. limited, Clayton, Manchester, *Verfahren zur Darstellung echter, substantiver, schwefelhaltiger Farbstoffe.* Das Verf. des Hauptpatents zur Einführung des Schwefels in Form der Thiosulfogruppe in *p-Amidophenol*, bezw. *p-Phenylendiamin* wird in der Weise abgeändert, daſs hier ein zur Indamin- oder Indophenolbildung geeignetes Gemisch eines dieser Körper mit einer zweiten Komponente in Ggw. von mindestens 2 Mol. Thiosulfat mit einer die Anzahl der einzuführenden Thiosulfogruppen um etwa zwei übersteigenden Menge von Sauerstoffatomen oxydiert wird, event. in der Weise, daſs entweder das oben bezeichnete Gemisch unter Verminderung der Sauerstoffmenge um etwa 2 Atome durch die daraus herstellbaren *Indamine*, bezw. *Indophenole* selbst, oder unter Verminderung der Sauerstoffmenge um etwa 1 Atom durch deren Leukoverbb. ersetzt wird, oder schlieſslich die durch Einführung von mindestens zwei Thiosulfogruppen in das p-Phenylendiamin oder p-Amidophenol erhaltenen Reaktionsprodd., bezw. die aus diesen isolierte *p-Phenylendiamindithiosulfo-*

säure oder *p-Phenylendiamintetrathiosulfosäure* gemeinschaftlich mit der zweiten Komponente mit etwa zwei Sauerstoffatomen oxydiert und die so erhaltenen Prodd. durch Erhitzen in saurer Lsg. in die Farbstoffe übergeführt werden.

Das durch Oxydation von in Eg. gelöstem p-Phenylendiamin in Ggw. von Thiosulfat mittels Natriumbichromat in wss. Lsg. und Versetzen mit Chlorkalium in roten Nadeln erhaltene Kaliumsalz der p-Phenylendiamintetrathiosulfosäure hat Neigung, in eine beständigere gelbe Modifikation überzugehen; Schwefel- u. Kaliumgehalt wiesen auf die Formel $C_6(NH_2)_2^{1,4}\cdot(S\cdot SO_3K)_4^{2,3,5,6}$. Bei der Diazotierung werden zwei Moleküle Nitrit verbraucht unter B. einer krystallisierten, wasserlöslichen, gelben Substanz, deren Lsg. auf Zusatz von l. Sulfiden zunächst eine scharlachrote, dann eine violettblaue Färbung giebt. Die freie p-Phenylendiamintetrathiosulfosäure ist farblos, mit Salzsäure gekocht, verwandelt sie sich unter Abspaltung von Schwefeldioxyd u. Schwefelsäure in das unlösliche, scharlachrote, durch Wasser dissociierendes Salz einer schwachen, dunkelrotbraunen Base.

Kl. 22f. Nr. 127467 vom 29/10. 99. [18/1. 1901].

Gottfried Wegelin, Kalscheuren, *Verfahren zur Darstellung von Ruſs.* Teer oder eine andere zu verwendende kohlenstoffhaltige Substanz wird in einen erhitzten Behälter oder über eine geheizte Fläche, ein Rohr oder dergl. geleitet und dabei der Dest. unterworfen. Die sich hierbei entwickelnden Dämpfe werden an einer oder mehreren Stellen des geheizten Behälters, Rohres etc. aufgefangen, sodann mit Luft vermischt und sofort in entsprechende Brenner eingeführt, in welchen sie zu Ruſs verbrannt werden, wobei die rußende Verbrennungsflamme direkt das Destillationsgefäſs, Rohr oder dergl., umspült. Im Destillationsapparat bleibt als Rückstand des verwendeten Teers oder der anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen Pech, überschüssiges Öl etc. als Nebenprodukt übrig, von denen das erstere ein wichtiges und wertvolles Produkt für die verschiedensten Zwecke der Industrie bildet. Es werden hierbei, also im Gegensatz zu den bisher bekannten Verff. der Erzeugung von Ruſs durch rußende Verbrennung von Teer, die bei der Teerdestillation sich verflüchtigenden KW-stoffe nicht erst kondensiert und dann das Kondensat verbrannt, sondern die abziehenden Dämpfe werden direkt mit Luft gemischt und verbrannt.

Kl. 39b. Nr. 128119 vom 10/3. 1901. [22/1. 1902].

Zühl & Eisemann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen.* Als Ersatz des *Camphers* bei der Herst. von *Celluloid* werden die *Oxanilsäureester*, und zwar der *Oxanilsäuremethyl-*, *-äthyl-*, *-amyl-*, *-isobutylester*, sowie der *Oxanilsäurebenzyl-*, *-phenyl-* und *-naphtylester*, in welchen Estern der Anilinrest durch substituiertes Anilin, bezw. durch dessen Homologe, sowie durch Naphtylamin ersetzt werden kann, verwendet.

Kl. 39b. Nr. 128120 vom 21/3. 1901. [22/1. 1902].

Zühl & Eisemann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen.* Als gänzlicher oder teilweiser Ersatz des *Camphers* bei der Herst. von *Celluloid* werden die *Phenolester der Phosphorsäure*, und zwar das *Triphenyl-*, das *Trikresyl-* und das *Trinaphtylphosphat*, event. unter gleichzeitiger Verwendung eines Lösungsmittels für den Ester, verwendet. Vor den zu gleichem Zweck bereits benutzten Phenolestern organischer SS. haben die Phosphorsäureester den Vorzug, daſs sie die Verbrennung des mit ihnen hergestellten Celluloids erheblich verzögern, auſserdem geruchlos sind, sich nicht vers. und nicht färben.

Kl. 48b. Nr. 127415 vom 6/3. 1900. [21/1. 1902].

New process coating company, Boston, *Vorrichtung zum Verzinken eiserner Gegenstände in einem auf einem Bleibade ruhenden Zinkbad.* Die Vorrichtung bezweckt bei dem aus der amerikanischen Patentschrift 636750 bekannten Verf., wobei ein Bad von Zink oder Zinklegierung auf einem Bad von Blei oder Bleilegierung ruht, einen Teil der Oberfläche des Bleibades von Zink frei zu halten, so dafs die zu verzinkenden Gegenstände (in Streifen-, Langblechform oder dergl.) auf der entsprechenden Seite der Vorrichtung sofort in das Bleibad eingeführt werden können, u. auf der anderen Seite, durch das auf dem Bleibad ruhende Zinkbad hindurchgehend, austreten. Hierdurch soll die Menge der bei der Berührung des Eisens mit dem Zink sich bildende Asche erheblich verringert werden.

Kl. 80b. Nr. 128050 vom 13/3. 1900. [22/1. 1902].

Wilhelm Michaelis, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von gelöschtem Kalk.* Um ein homogenes, nicht zu feuchtes, nicht nachlöschendes u. daher für die *Kunstsandsteinfabrikation* besonders geeignetes *Kalkhydrat* zu erhalten, wird ein inniges Gemenge von *Kalkbrei* (Grubenkalk) und staubförmigem Kalkhydrat in Druckkesseln mit hochgespanntem Wasserdampf, z. B. in den Hochdruckhärtekesseln, worin die Erhärtung von Kunstsandsteinen erfolgt, behandelt, um die noch im staubförmigen Kalkhydrat vorhandenen, unzureichend gelöschten Kalkteile abzulöschen und den Staubkalk durch das nur ganz lose gebundene Quellungsw. des Kalkbreies in nicht weiter aufquellungsfähiges Kalkhydrat überzuführen. Nach dem Hochdruckprozefs geht ein Kalkteig aus dem Härtekessel hervor, welcher vollkommen gelöscht ist, die für die Kunstsandsteinfabrikation erforderliche Feuchtigkeit besitzt und durch Nachlöschen keine Nachteile veranlassen kann.

Kl. 80b. Nr. 128231 vom 4/11. 99. [22/1. 1902].

Albert Haacke, Celle, *Verfahren zur Herstellung von Bau- und Isoliermaterial aus Korkklein, Pech und heifsem Thonbrei.* Trockenes *Korkklein* wird zunächst mit mehlartig gepulvertem *Pech* innig durchmengt, das Gemisch darauf mit möglichst h. *Thonbrei* durchgeknetet, worauf aus der M. Stücke geformt und bei einer das Pech zum Erweichen bringenden Hitze getrocknet werden.

Kl. 80b. Nr. 128252 vom 20/2. 1900. [24/1. 1902].

William August Otto Wuth, Pittsburgh (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von Cement durch Brennen einer Mischung von gepulverter Hochofenschlacke u. Kalk.* Gebrannter Kalk wird mit der wss. Lsg. eines bei hoher Temperatur Sauerstoff abgebenden Salzes (z. B. *Natrium-*, *Kalium-*, *Barium-*, *Calcium-* oder *Strontiumnitrat*) staubförmig gelöscht u. mit zu Pulver gemahlener Hochofenschlacke innig gemischt, worauf die M in Pulver- oder Ziegelform gebrannt und mehrere Stunden lang einer sehr hohen Hitze unterworfen wird. Dabei giebt das Natriumnitrat (oder dergl.) Sauerstoff ab, durch welchen das in der Schlacke vorhandene, die Güte des Cements beeinträchtigende Calciumsulfid zu Calciumsulfat oxydiert wird.

Schlufs der Redaktion: den 20. Januar 1902.

Giustiniani, E. 365.
Gooch, F. A. 374.
Granja, R. 381.
Grimaldi, S. 362.
Guigues, P. 363.
Guye, P. A. 344.
Haber, F. 378.
Haeussermann, C. 380.
Hewitt, J. T. 353.
Hinsberg, O. 358.
Högbom, A. G. 370.
Hormell, W. G. 342.
Horst, P. 355.
Janda, F. 341.
Jensen, O. 362.
Kaehler, M. 341.
Kellner, O. 366.
Kreitling 373.
Lauder, A. 356. 358.
Leidié, E. 383.
Lepeschkin, N. 349.
Loew, O. 365.
Loewi, O. 363.
Lunge, G. 373. 375. 378.
Makowka, O. 377.
Mallet, E. 344.
May, W. 365.
Martin, G. 345.
Martini 341.
Matuschek, J. 349.
Meyer, E. 364.
Micklethwait, Miss F. M. G. 352.
Müller, E. 379.
Niederstadt 381.
Noelting, E. 358.
Noll, H. 374.
Ormerod, E. 355.
Pellet, H. 377.
Perkin jr., W. H. 354.
Perkin sen., W. H. 348.
Perman, E. P. 345.
Perucchetti, F. 349.
Petkow, N. 381.
Pfaumer, C. 367.
Popper, H. 373.
Pratt, J. H. 370.
Pulman, O. S. 374.
Purrmann 341.
Rabe, V. 361.
Raikow, P. N. 374.
Rauter, G. 380.
Ridder, G. de 373.
Römer, H. 367.
Scharizer, R. 369.
Schiff, H. 360.
Schloesing fils, T. 367.
Schmatolla, E. 383.
Schulze, E. 348.
Sellier, G. 372.
Sénéquier, R. 368.
Siermann, E. 383.
Smith, H. 382.
Smith, H. G. 351.
Smith, H. P. 346.
Solly, R. H. 368.
Source, L. Magnier de la 381.
Stich, C. 364.
Thompson, J. T. 349.
Tommasina, T. 342.
Valenta, E. 382.
Volney, C. W. 380.
Walden, P. 343.
Ward, H. A. 372.
Weber, S. 364.
Wilfarth, H. 367.
Wimmer, G. 367.
Woy, R. 342.
Wyrouboff, G. 342.
Zega, A. 362.
Zelinsky, N. 349.
Zemjatschensky, P. 369

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 27. Januar 1902.

12g. B. 28714. **Katalytische Substanzen**, Verfahren zur Darstellung poröser und widerstandsfähiger Träger für —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 25/2. 1901.

22a. A. 8182. **Disazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines substantiven sekundären — aus p-Chlor-Acetdiamidophenolmethyläther. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 28/6. 1901.

22d. B. 29964. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines gelbbraunen —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/9. 1901.

22g. C. 10061. **Leinöl**, Die Verwendung des durch Patent 104499 geschützten Produkts als Ersatz für —. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. 8/8. 1901.

30. Januar 1901.

22a. F. 13872. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung beizenfärbender — aus 3-Amido-5-nitro-4-kresol. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 27/2. 1901.

22a. F. 15064. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden — aus 4-Chlor-2-amidophenol-o-sulfosäure. Farbwerke vorm Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 20/5. 1901.

Klasse:

22d. B. 29580. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven —; Zus. z. Anm. B. 29054. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/7. 1901.

22d. B. 29965. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung brauner, substantiver —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/9. 1901.

22d. E. 7635. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung brauner schwefelhaltiger —. Dr. Wilhelm Epstein, Frankfurt a. M. 11/5. 1901.

23e. S. 14965. **Fettkörper**, Verfahren zur Zerlegung von —. Société Générale Belge de Déglycérination, Brüssel. 9/5. 1901.

40b. H. 25769. **Blei-Kupfer-Legierung**, Verfahren zur Herstellung einer aus annähernd gleichen Mengen bestehenden —. James Edgar Hewitt, Newark und Charles Thomas Coe, New York. 9/4. 1901.

89c. A. 7567. **Eiweissstoffe**, Verfahren zur Abscheidung von — aus Säften auf elektrolytischem Wege. Dr. Heinrich Aschermann, Cassel. 1/12. 1900.

89d. L. 15962. **Zuckermassen**, Verfahren zur Reinigung, Affination und Raffination von — durch schweflige Säure. Louis Maurice Lafontaine, London. 30/9. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Wichtig bei Capitalsanlagen ist die

Berliner Finanz- und Handelszeitung

XIII. Jahrgang Berlin SW., Hafenplatz 4 *XIII. Jahrgang*

best informirtes, dreimal wöchentlich erscheinendes Finanzblatt. Anfragen der Abonnenten über in- u. ausländische Werthpapiere werden im „Briefkasten" eingehend beantwortet.

Abonnementspreis Mark 5.00 pro Quartal.

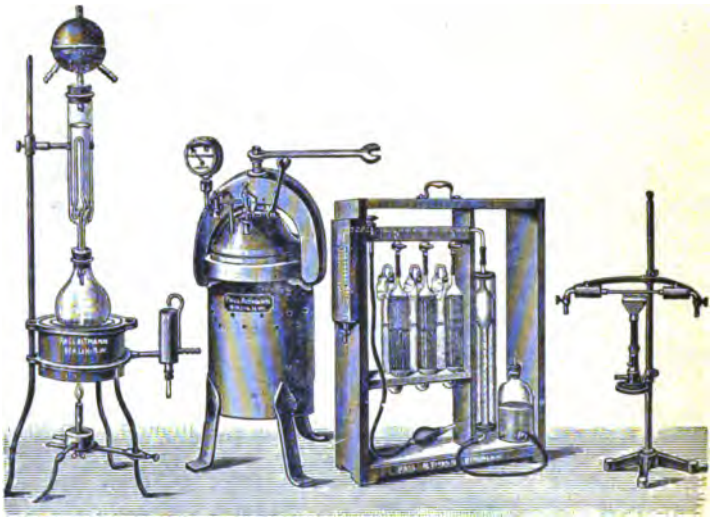
Die Zeitung wird einen ganzen Monat hindurch auf Verlangen gratis und franco zugesandt.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I

gegr. 1874

Inhaber:

Patentanwalt **Dr. B. Alexander-Katz.**

Anträge betr.:

Finanzirungen, Gründungen, Fusionirungen,

Beschaffung grosser

Hypothekenkapitalien, Bank- und Lombard-krediten

seitens erstklassiger, **nachweislich gutprosperirender Industriefirmen** werden von einer angesehenen deutschen Bankfirma entgegengenommen u. **diskreteste** Behandlg. zugesichert.

Gefl. Zuschriften unter **L. B. S. 737** an **Haasenstein & Vogler, A.-G., Frankfurt a/M.** erbeten.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 7.
S. 389—448.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von B. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. J. Habermann u. A. Oesterreicher, Eine neue Konstruktion des chemischen Herdes 389; Über einen einfachen Kühler 389; Über eine Modifikation des Pepys'schen Gasometers 389. — A. Gawalowski, Chemische Wage für Wägungen bei konstanter Belastung 389; Schlämmkolben und Schlämmnufs für die mechanische Ackerboden- und Thonanalyse 390. — Fritz Pregl, Über einen einfachen Apparat zum Trocknen im Vakuum etc. 390; Ein Apparat zur Extraktion wässeriger Flüssigkeiten mit Chloroform 391. — G. Oddo, Neues Azotometer, welches mit der Sprengel'schen Pumpe verbunden werden kann 391.

Allgemeine und physikalische Chemie. Alexandre de Hemptinne, Bildung von Ozon durch elektrische Effluvien 391. — G. P. Drossbach, Ultraviolette Absorptionsspektren 392. — Berthelot, Über die bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Kaliumpyrogallat entwickelte Wärme 392. — André Job, Neue Methode zur Messung etc. hoher Temperaturen 392. — Emil Bose, Das Faraday'sche Gesetz etc. 392. — A. Hantzsch und Ad. Barth, Charakteristik von Pseudosäuren etc. 393.

Anorganische Chemie. H. C. H. Carpenter, Oxydation der schwefligen Säure etc. 393. — C. Graebe, Über Darstellung von Chlor etc. 393. — Angelo Angeli u. Francesco Angelico, Unters. über einige Stickstoffverbb. 394. — A. Rindell, Löslichkeit des Dicalciumphosphats etc. 394. — Dewar, Fester Wasserstoff 394. — A. Bach, Zur Frage nach der Existenz höherer Hydroperoxyde 396. — Samuel Auchmuty Tucker und Herbert R. Moody, Die Darstellung einiger neuen Metallboride 396. — A. Mailhe, Einwirkung von Cuprihydrat etc. 396. — O. Sackur, Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn O. Kühling: „Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf die Metalloxyde" etc. 396. — G. Bodländer, Relative Stärke der Salz- und Salpetersäure 397. — Henri Moissan, Darstellung etc. des Kaliumhydrürs 397. — L. C. de Coppet, Über das Heptahydrol des Natriumsulfats 397. — Henri Moissan, Darstellung etc. des Natriumhydrürs 397. — Henri Gautier, Darstellung etc. des Strontiumhydrürs 397. — F. Giesel, Über radioaktives Blei 398. — Berthelot, Neue Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd 398. — Hermann Itzig, Einwirkung von Kalium-

cyanid etc. 398. — Berthelot, Neue Unterss. über die Legierungen von Gold und Silber etc. 399. — O. Boudouard, Über die Aluminiummagnesiumlegierungen 399. — John Alexander Mathews, Über die Konstitution binärer Legierungen 399.

Organische Chemie. Théophile Mousset, Derivate des primären Nitroisopentans 399. — Eug. Bamberger und Ernst Rüst, Zur Umlagerung der Nitroparaffine 401. — Eug. Bamberger, Über Ester von Nitronsäuren etc. 401. — Eug. Bamberger u. Jac. Grob, Über Phenylazoäthylidennitronsäureester etc. 403. — Eug. Bamberger u. Johannes Frei, Über die Einwirkung von Salzsäure etc. 403. — Ch. Moureu und R. Delange, Kondensation der Acetylenkohlenwasserstoffe mit den Estern etc. 404. — Berthelot, Über die Acetylometallradikale 405. — Marcel Delépine, Einwirkung von rauchender Schwefelsäure etc. 405. — Paul C. Freer, Über halogensubstituierte aliphatische Säuren 405. — A. M. Cloves, Die Darstellung der halogensubstituierten Buttersäuren etc. 406. — D. M. Lichty, Die Geschwindigkeit der Esterbildung etc. 407. — G. H. Coops, Einwirkung des Äthyltrioxymethylenchlorids etc. 408. — W. Sernow, Synthese der Dimethylbernsteinsäure etc. 408. — William A. Bone und Charles H. G. Sprankling, Die Bromierung der Trimethylbernsteinsäure etc. 409; Die Synthese von Alkyltricarballylsäuren 409. — B. Tollens, Nachtrag zu der Abhandlung von Yoder und Tollens: Über Dehydroschleimsäure 411. — M. Z. Jovitchitch, Zu den Synthesen der Acetessigesterderivate 411. — A. Étard und A. Vila, Synthese eines isomeren Leucins 412. — P. Petit, Über die Inversion der Saccharose 412. — Marcel Delépine, Darstellung etc. der Imidodithiocarbonsäureester 412. — Henry P. Stevens, Thiocarbamidchlorhydrat 413. — Adolf Jolles, Notiz über Kreatin etc. 413. — K. C. Browning, Über den vierwertigen Sauerstoff 413. — V. Grignard u. L. Tissier, Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbb. etc. 414. — Julius B. Cohen und Henry D. Dakin, Über die Reduktion des Trinitrobenzols etc. 414. — Alberto Chilesotti, Elektrolytische Reduktion der aromatischen Nitrokörper zu den entsprechenden Aminen 414. — Br. Pawlewski, Acetylierung aromatischer Amine 414. — Carl Bülow und Georg List, Relative Basizitätsdifferens der beiden Amidogruppen substituierter Diamine 415. — J. Mai, Einwirkung von unterphosphoriger Säure etc. 416. — Gilbert Thomas Morgan, Einfluß von Substitution etc. 416. — Albert Edinger und John B. Ekeley, Basische Eigenschaften des Schwefels 416. — J. J. Blanksma, Aromatische Schwefelderivate 417; Einfluß verschiedener Gruppen auf die Umwandlung aromatischer Sulfide etc. 418; Über das 2,4,6,1-Dinitrocyanphenol etc. 418; Über das symmetrische Trinitroxylenol 419. — Frederick B. Power u. Frank Shedden, Derivate der Gallussäure 419. — Wilhelm Wislicenus u. Heinrich Koerber, Zur Umlagerung von Imidoäthern in Säureamide 419. — Arthur Lapworth und Walter H. Lenton, Die Konstitution der aus α-Dibromcampher erhaltenen Säuren 420. — Frederick B. Power und Frederick H. Lees, Die Bestandteile des ätherischen Öles von Asarum canadense 420. — E. Erdmann, Erkennung etc. von Anthranilsäuremethylester 421; Über Jasminblütenöl 421. — C. Paal u. Heinrich Schulze, Über cis- und trans-Dibenzoyläthylen 421. — Eduard Buchner u. Carl von der Heide, Über Pyrazolderivate 423. — Wilhelm Behaghel u. Eduard Buchner, 4-Pyrazolcarbonsäure aus 4-Phenylpyrazol 424. — Eduard Buchner u. Louis Lehmann, Phenylacetylen etc. 424. — Eduard Buchner und Christophor Hachumian, 5(3)-Pyrazolcarbonsäure etc. 424. — Guido Pellizzari, Über die Formel des Triazols 426. — G. Bredig, Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn J. Walker über Sauerstoffbasen 426. — G. Errera, Unterss. über gemischte Methenylverbb. 426. — James Moir, Cyanhydroxypyridinderivate etc. 426. — Edgar Wedekind, Über einige cyklische, quartäre Ammoniumsalze 428. — J. O. Schlotterbeck u. H. C. Watkins, Zur Chemie des Stylophorum diphyllum 429. — A. Pinner u. R. Schwarz, Über Pilocarpin 431. — Leo Langstein, Der Befund von Chitosamin etc. 433.

Physiologische Chemie. H. Salkowski, Zur Kenntnis der Usninsäure etc. 434. — O. Brefeld, Stickstoffaufnahme bei den Pflanzen 434. — Berthelot u. G. André, Bildung der Säuren in den Pflanzen 435. — Gabriel Bertrand, Darstellung des Boletols 435. — Alfred Daniel Hall und Francis Joseph Plymen, Die Bestimmung der wirksamen Pflanzennahrung in Böden etc. 435. — Berthelot, Absorption des freien Sauerstoffs etc. 435; Über die Acidität des Harns 435; Acidität einiger tierischer Absonderungen 435. — Edwin Ackermann, Über gebrochenes Melken 435. — Franz Hamburger, Biologisches über die Eiweißkörper der Kuhmilch etc. 436. — Edward Schunck, Veränderungen des Chlorophylls etc. 436.

Gärungschemie und Bakteriologie. E. Salkowski, Erwiderung an Fr. Kutscher 437. — A. Rosenstiehl, Einwirkung von Gerbstoffen etc. auf die Aktivität der Hefen 437. — F. Bordas, Apparat zur Anreicherung der Bakterien aus Wasser 437. — Otto Papenhausen, Vorkommen von Bakterien im destillierten Wasser 437. — Ed. v. Freudenreich, Über die Rolle des Milchzuckers etc. 437. — L. Schmelck, Zur Kenntnis der Leichenverwesung 438. — Hashimoto, Zwei neue milchsäurebildende Kugelbakterien 438.

Mineralogische und geologische Chemie. C. Riva, Anwendbarkeit von Flüssigkeiten etc. 438. — G. Boeris, Über den Perowskit etc. 439. — G. d'Achiardi, Pelo-

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. Nr. 7. 12. Februar.

Apparate.

J. Habermann und **A. Oesterreicher**, *Eine neue Konstruktion des chemischen Herdes.* Bei der üblichen Konstruktion der Abzüge hat die vor der Öffnung zum Schornstein angesogene Zone die Form eines Kegels, dessen Spitze in der quadratischen Öffnung, und dessen Basis in der vorderen, aufziehbaren Glaswand liegt. Dadurch kommt ein grofser Teil des Herdraumes dann als Ansaugezone nicht in Betracht, und zu beiden Seiten der kegelförmigen Ansaugezone finden sich tote Räume. Vff. beschreiben einen neuen Herd, der sich bei ihnen jahrelang bestens bewährt hat, dessen Rückwand mehrere prismatische Spalten besitzt, welche in einen engen, längs der ganzen Rückwand ausgedehnten Vorraum führen, der durch eine Reihe von Ventilationsflammen angeheizt werden kann und erst in seinem oberen, oberhalb der erwähnten Spalten gelegenen Teile durch eine kreisrunde Öffnung mit einem, resp. zwei Ventilationsschlöten in Verbindung steht. Die Rückwand des Herdes, welche den eigentlichen Herdraum von dem engen Ventilationsraum trennt, ist aus Gips in Stuckarbeit hergestellt. (Z. anal. Ch. **40**. 767—68. Dezember 1901. Lab. für allgemeine und analytische Chemie an der technischen Hochschule in Brünn.) Woy.

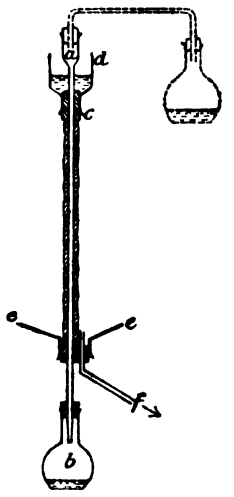


Fig. 36.

J. Habermann und **A. Oesterreicher**, *Über einen einfachen Kühler.* Vff. benutzen einen dem Gmelin'schen Kühler ähnlichen Papierkühler, dessen Konstruktion aus Figur 36 ersichtlich ist. Dieser Kühler wirkt derartig, dafs man einen halben Liter A. auf dem Wasser bade ohne Alkoholverlust in vollem Sieden erhalten kann bei Verbrauch von 300 bis 400 ccm W. in der Stunde. (Z. anal. Ch. **40**. 769—70. Desember 1901. Lab. für allgemeine und analytische Chemie an der technischen Hochschule in Brünn.) Woy.

J. Habermann und **A. Oesterreicher**, *Über eine Modifikation des Pepys'schen Gasometers.* Durch Anbringung der von den Wasserbädern mit konstantem Niveau her bekannten Vorrichtung (Fig. 37) am Gasometer vermeidet man das lästige Nachfüllen von W. und erreicht einen gleichmäfsigen Druck des ausströmenden Gases. (Z. anal. Ch. **40**. 771. Dezember 1901. Lab. für allgemeine u. analytische Chemie an der technischen Hochschule in Brünn.) Woy.

A. Gawalowski, *Chemische Wage für Wägungen bei konstanter Belastung.* Der Wagebalken *A* (Fig. 38) hat bei *O* ein System festgeschraubter Belastungsringe, bei

B einen Schalenbügel, der die feste Schale b_2 und die bewegliche Schale b_1 trägt. Auf letzterer steht das Maximalgewicht, für welches die Wage konstruiert ist. Bei der Wägung entfernt man das Maximalgewicht und legt so viel Gewichtsstücke auf, bis die Zunge wieder auf 0 einspielt. Durch Subtraktion der gebrauchten Gewichtsstücke vom Maximalgewicht erfährt man das Gewicht der Substanz. m sind Schraubenmuttern zum Festhalten der Schale b_1. Die Wage wird von ALOIS KREIDL-Prag hergestellt. (Z. anal. Ch. **40**. 775—76. Dezember 1901.) WOY.

A. Gawalowski, *Schlämmkolben und Schlämmnufs für die mechanische Ackerboden- und Thonanalyse.* Vf. beschreibt einen von ihm konstruierten Schlämmapp. Derselbe besteht aus einem birnenförmigen Kolben mit Wasserzufluſsrohr und einem WEINHOLD'schen Heber, arbeitet rasch und ohne künstlichen Leitungswasserdruck. Die Schlämmnufs besteht aus 3 tarierten Theeeiern, welche ineinander geschachtelt

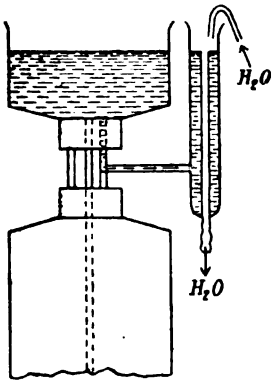


Fig. 37.

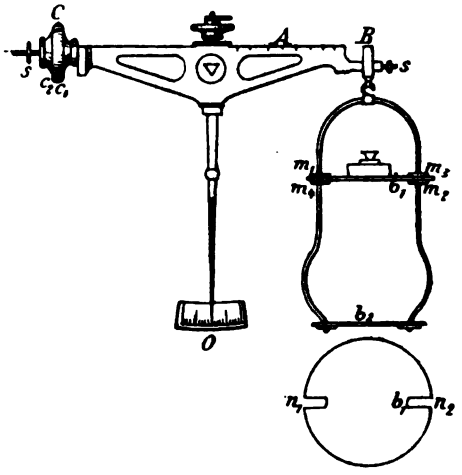


Fig. 38.

und aus Drahtsieben verschiedener Maschenweite hergestellt sind. Das innere Ei wird mit der zu schlämmenden Substanz beschickt und die Schlämmnufs in flieſsendes W. eingehängt. Die mit beiden Apparaten ausgeführten Schlämmanalysen stimmen vollkommen ausreichend mit den Resultaten im NÖBEL'schen Schlämmapp. Bezugsquelle ALOIS KREIDL-Prag. (Z. anal. Ch. **40**. 776—81. Dezember [Juni] 1901. Techn.-chem. Versuchsstation Raitz b. Brünn.) WOY.

Fritz Pregl, *Über einen einfachen Apparat zum Trocknen im Vakuum bei beliebig hoher konstanter Temperatur.* Eine einerseits geschlossene dickwandige Glasröhre von 41 cm Länge und 20 mm lichter Weite ist durch die mit Kork gefütterten seitlichen Tubulaturen eines gewöhnlichen Trockenschrankes so hindurch gesteckt, daſs sie mit ihrem offenen Ende etwa 12—14 cm vorragt (Fig. 39). S ist das Schälchen mit der zu trocknenden Substanz, T ein Schiffchen mit einem Trockenmittel wie P_2O_5, Bimssteinstücke mit konz. Schwefelsäure, Kalistücke etc. Durch einen Kautschukstopfen wird ein Quecksilbermanometer mit seitlichem Glashahn eingesetzt, das Rohr durch eine Wasserstrahlpumpe evakuiert, der Hahn geschlossen und die Trocknung bei der gewünschten Temperatur, auf welche man den Trockenschrank schon früher eingestellt hat, vor sich gehen gelassen. Das Manometer zeigt an, ob der Verschluſs dicht ist. Nach beendeter Trocknung wird durch ein mit

Schlauch angesetztes Chlorcalciumrohr trockene Luft langsam in den App. eingelassen, der Verschluſs vorsichtig abgenommen, das Schiffchen mit dem Trockenmittel rasch herausgezogen u. die getrocknete Substanz in ein Wägegläschen mit gut eingeriebenem Stopfen gebracht. Krystallwasserbestimmungen lassen sich in dem App. am raschesten und bequemsten ausführen, wenn man den gepulverten Körper in SKRAUP'schen Wägeröhrchen durch Beklopfen in horizontaler Lage flach ausbreitet und im App. trocknet. Schlieſslich dient der App. mit groſsem Vorteil bei präparativen Arbeiten zum raschen Trocknen gröſserer Substanzmengen, 5—10 g. Er ist zu haben durch GUSTAV EGER, Glasbläser in Graz. (Z. anal. Ch. **40**. 781—85. Dez. 1901. Physiol. Inst. d. Univ. Graz.) WOY.

Fritz Pregl, *Ein Apparat zur Extraktion wässeriger Flüssigkeiten mit Chloroform.* Der App. (Fig. 40) ist für Chlf., wie für CS_2 brauchbar. *s* ist ein spiralig gewundener Draht, durch den jeder aus dem Kühler herabfallende Tropfen in kleinere verspritzt wird, und so die Berührungsfläche zwischen der wss. Lsg. und dem hindurchfallenden Chlf. eine Vergröſserung erfährt. Der Gang der Extraktion ist aus der Figur verständlich. Bezugsquelle: GUSTAV EGER, Glasbläser in Graz. (Z. anal. Ch. **40**. 785 bis 786. Dez. 1901. Physiol. Inst. d. Univ. Graz.) WOY.

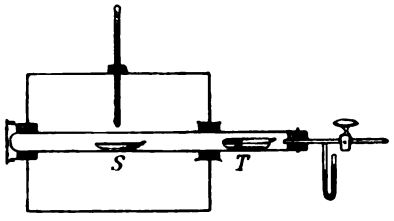


Fig. 39.

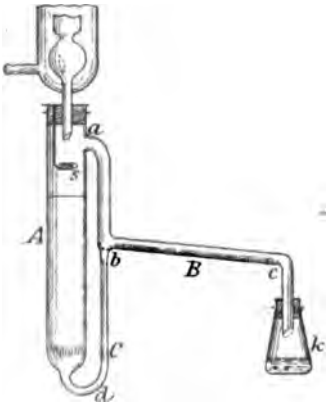


Fig. 40.

G. Oddo, *Über ein neues Axotometer, welches mit der Sprengel'schen Pumpe verbunden werden kann.* (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 268. — C. **1901**. II. 1247.) FROMM.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alexandre de Hemptinne, *Über die Bildung von Ozon durch elektrische Effluvien.* Vf. hat seine früheren Unterss. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**. 269; C. **97**. II. 1044) über die durch elektrische Effluvien bewirkten chemischen Prozesse fortgesetzt; Versuche, die günstigsten Bedingungen für die Gewinnung von Ozon ausfindig zu machen, haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Der Abstand der Wände im Ozonisator ist von wesentlichem Einfluſs auf die Ausbeute, u. zwar so, daſs diese bei einer bestimmten Entfernung der Wände voneinander ein Maximum erreicht. Die angewandte Luftmenge ist gleichfalls von Bedeutung, doch wächst die Ausbeute nicht in gleichem Verhältnis mit derselben. Der Druck, unter welchem die Luft steht, spielt keine wesentliche Rolle. Die Ausdehnung der leuchtenden Strecke kommt wieder in der Weise zur Geltung, daſs für eine bestimmte Gröſse derselben ein Maximum der Ausbeute an Ozon eintritt, das Maximum ändert sich aber mit dem Abstand der

Wände, mit der Geschwindigkeit des Luftstroms und mit der Intensität des elektrischen Stroms. Die Anwendung von Sauerstoff statt Luft erhöht zwar die Ausbeute, doch nicht in dem Maſse, daſs die Verwendung von O praktisch zu empfehlen wäre. Was den Einfluſs der Intensität des elektrischen Stroms betrifft, so ist es bei einer gegebenen Menge elektrischer Energie einerseits von Vorteil, mit geringer Spannung zu arbeiten, um eine gröſsere Stromstärke zu erzielen, welche für die B. von Ozon günstig ist, andererseits ist man bei niedriger Spannung genötigt, den Abstand der Wände im App. zu verringern, was wieder schädlich einwirken kann; die zur Erreichung einer möglichst guten Ausbeute einzuhaltenden Bedingungen müssen experimentell festgestellt werden. (Bull. Acad. roy. Belgique **1901**. 612—21. 9/11.* 1901.)
HENLE.

G. P. Drossbach, *Über ultraviolette Absorptionsspektren.* Es wurde untersucht, welche Lichtabsorption Lsgg. von SS. und Salzen im Ultraviolett bewirken. In farblosen Lsgg. wird die Absorption durch die Anionen bewirkt; daher zeigen alle farblosen Nitrate gleiche Absorption, während die Sulfate derselben Metalle auch im Ultraviolett farblos sind. Die Silikate von Metallen, deren Ionen nicht absorbieren, scheinen im reinen Zustande völlig farblose Gläser zu geben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 91—93. 18/1.)
BODLÄNDER.

Berthelot, *Über die bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Kaliumpyrogallat entwickelte Wärme.* (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 75—77. Januar. — C. **1901**. II. 1224.)
HESSE.

André Job, *Neue Methode zur Messung und Aufzeichnung hoher Temperaturen.* Dasselbe Prinzip, das der Vf. (Z. f. Elektrochemie **7**. 421; C. **1901**. I. 553) zur Bestimmung der Stromstärke benutzt hat, nämlich die Messung des Drucks, welcher durch die verzögerte Ausströmung eines Gases durch eine Kapillare in einem Gefäſs entsteht, in dem ein Gas elektrolytisch entwickelt wird, wendet er auch zur Messung hoher Temperaturen an. Die Ausströmungsgeschwindigkeit ändert sich unter sonst gleichen Bedingungen mit der Temperatur der Kapillaren. Man elektrolysiert unter Anwendung eines Diaphragmas Kalilauge, läſst den Wasserstoff frei durch ein weites Rohr und den Sauerstoff durch eine Kapillare entweichen und miſst den dadurch im App. entstehenden Gasdruck H durch ein Wassermanometer. Dann verstellt man den Zutritt zur Kapillare durch einen Dreiweghahn, so daſs jetzt der Sauerstoff durch eine Kapillare austritt, die aus einer Röhre aus feuerfestem Thon besteht, deren Lumen durch einen eingeschobenen Platindraht verengt wird. Der Druck h, der dabei entsteht, ändert sich mit der Temperatur dieser Kapillaren. Es ändert sich das Verhältnis $H : h$ linear mit der Temperatur. Das ergab sich aus Versuchen, in denen sich die Kapillare aus feuerfestem Thon neben einem Pyrometer nach LE CHATELIER in einer Feuerung befand. Es genügt, das Verhältnis $H : h$ für zwei bekannte Temperaturen festzustellen, um aus der Druckhöhe h jede Temperatur berechnen zu können. Auch kann man den Spiegel der Fl. im Manometer mit einer selbstthätigen Registriervorrichtung verbinden und erhält dann direkt Temperaturkurven. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 39—41. [6/1.*].)
BODLÄNDER.

Emil Bose, *Das Faraday'sche Gesetz und sein Gültigkeitsbereich.* Die Frage, ob das FARADAY'sche Gesetz ein strenges Gesetz ist, kann nicht deshalb verneint werden, weil kleine Abweichungen von demselben scheinbar im Kupfervoltameter und Silbervoltameter auftreten. Diese Abweichungen sind durch Nebenreaktionen bedingt, welche die abgeschiedene Metallmenge als zu groſs oder zu klein erscheinen lassen, ohne daſs die Ursache auf unvollkommene Geltung des Gesetzes zurückzuführen ist. (Chem.-Ztg. **26**. 47—48. 66—68. 15/1. 22/1.)
BODLÄNDER.

A. Hantzsch und **Ad. Barth**, *Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätskonstante und der Hydrolyse ihrer Salze.* Es läfst sich, wie ARRHENIUS gezeigt hat, aus der Affinitätskonstante einer Säure die Hydrolyse ihrer Alkalisalze berechnen. Die Formel, nach der die Berechnung auszuführen ist, ist durch VAN LAAR aufgestellt worden. Die Unterss. von WALKER ergaben, dafs für Essigsäure, Kohlensäure, Blausäure und Phenol sich die Hydrolyse aus der Affinitätskonstante und diese aus jener in Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnen läfst. Das trifft aber nicht mehr bei den Pseudosäuren zu. Diese geben zum Teil neutrale wss. Lagg., sind also nicht erkennbar dissociiert. Ihre Salze müfsten demnach stark hydrolysiert sein, also alkalisch reagieren. Aber das ist vielfach nicht der Fall. Auch die Lagg. der Salze reagieren neutral. In anderen Fällen reagiert zwar die Lsg. der S. sauer und die des Salzes alkalisch. Aber die alkal. Rk. ist geringer, als man nach der Acidität der S., und diese geringer, als man nach der Alkalinität des Salzes erwarten sollte. In solchen Fällen mufs das Alkalisalz der Säure eine andere Konstitution besitzen, als die Säure selbst. Die letztere mufs im freien Zustand eine Pseudosäure sein. Die eigentliche in den Salzen vorhandene Säure läfst sich nicht isolieren, weil sie fast spontan in die Pseudosäure übergeht.

Es wurde zum Nachweis dieser Beziehungen für die in der Tabelle angeführten Stoffe die Affinitätskonstante durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt oder, wo das wegen der Kleinheit der Leitfähigkeit nicht möglich war, geschätzt. Die Hydrolyse wurde durch die Verseifung von Methylacetat in Ggw. der Natriumsalze gemessen oder, wenn das wegen der geringen Alkalinität der Salze nicht möglich war, geschätzt:

Name	Affinitätskonstante der Säure $k \times 10^{10}$	Hydrolyse des Salzes bei v_{32} und 25°	
		aus k berechnet Prozente	gefunden Prozente
Isonitrosomethylphenylpyrazolon	24000	0,04	kleiner als Natriumacetat $<$ 0,015
Isonitrosomethylpyrazolon . .	22000	0,04	$<$ 0,015
Isonitrosodiketohydrinden . . .	18000	0,05	$<$ 0,015
o-Toluchinonoxim	3500	0,11	$<$ 0,015
p-Chinonoxim	3300	0,12	$<$ 0,015
Isonitrosothiohydantoin . . .	550	0,26	$<$ 0,015
Äthylnitrolsäure	140	0,52	$<$ 0,015
Isatoxim	3,8	4,61	0,37
Äthylisatoxim	kleiner als 1,3	gröfser als 5,4	0,37
Isonitrosoaceton	„ „ 1,3	„ „ 5,4	1,19

Analoges ergab sich beim Vergleich der aus der Hydrolyse des Salzes berechneten Affinitätskonstante der Säure mit der gefundenen. Die gefundene war immer bedeutend kleiner als die berechnete. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 210—26. 18/1.)
BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

H. C. H. Carpenter, *Über die Oxydation der schwefligen Säure zu Dithionsäure durch Metalloxyde.* (J. Chem. Soc. London **81**. 1—14. 4/1. Manchester. The Owens College. — C. **1902**. I. 96.)
FAHRENHORST.

C. Graebe, *Über Darstellung von Chlor mittels übermangansaurer Salze.* Für die Gewinnung bestimmter Mengen eines chlordioxyd- und sauerstofffreien Chlors

empfiehlt der Vf., an Stelle von Na-Chlorat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 645; C. **1901**. I. 925) *übermangansaures Kalium* zu verwenden. Zu 10 g dieses Salzes läfst man mit Hilfe eines unten umgebogenen BULK'schen Trichters 60—65 ccm Salzsäure der D. 1,17 zutropfen und erwärmt, sobald die Hälfte der S. eingeflossen ist. Die Ausbeute war bei Anwendung von krystallisiertem $KMnO_4$ fast quantitativ, sank aber bei Anwendung des im Handel befindlichen, sogen. technischen Präparates auf 15—16%; auch die Anwendung von konz. Ca-Permanganatlsgg. erwies sich als nicht vorteilhaft. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 43—45. 18/1. 1902. [7/12. 1901.] Chem. Inst. d. Univ. Genf.) STELZNER.

Angelo Angeli und **Francesco Angelico**, *Untersuchungen über einige Stickstoffverbindungen.* Vff. oxydieren *Hydroxylaminsulfat* in neutraler Lsg. mit Hilfe der genau neutralisierten CARO'schen Säure in der Kälte, bis die Fl. FEHLING'sche Lsg. nicht mehr reduziert. Ein so breitetes Oxydationsprod. enthält nach Vff. den *Rest* NOH oder dessen *Hydrat*, $NH(OH)_2$, denn dasselbe liefert mit Aldehyden intensive Hydroxamsäurereaktionen. Vff. haben früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 104 u. 249; C. **1901**. I. 889 u. 1192) nachgewiesen, dafs der Rest NOH oder dessen Hydrat mit Aldehyden unter Hydroxamsäurebildung reagiert. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 303—7. 15/12. 1901. Palermo. Univ.-Lab. f. pharm. Chem.) FROMM.

A. Rindell, *Über die Löslichkeit des Dicalciumphosphats in reinem Wasser.* Bei früheren Unterss. über die Löslichkeit des Dicalciumphosphats (Helsingfors, 1900) hatte Vf. einen gröfseren Wert erhalten, als frühere Autoren. Vf. berichtet über eine genaue Wiederholung seiner Verss. Aus den mitgeteilten Bestimmungen (siehe Original) folgert Vf.: 1. Die Konzentration der Lsg. wächst mit der Zeit und der M. des mit einem gegebenen Volum W. in Berührung befindlichen Salzes. 2. Das Verhältnis H_3PO_4 : CaO ist anfänglich 1,13 u. wächst mit der Konzentration auf 1,56 an. Durch eine neue Versuchsreihe, bei welcher Leitfähigkeitsbestimmungen gemacht wurden, wurden die ersten Resultate bestätigt und bewiesen, dafs eine Zers. stattfindet, und dafs es eine Zeit dauert, bis sich das Sättigungsgleichgewicht einstellt. Wenn die Menge des Phosphats kleiner als 10 g pro Liter beträgt, so wird die Sättigung erst nach 252 Stunden erreicht. Das Verhältnis H_3PO_4 : CaO zeigt einen um so kleineren Wert, je weniger vollständig die Sättigung ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 112—14. [13/1.*].) HESSE.

Dewar, *Fester Wasserstoff.* (Schlufs von S. 245.) Zur Darst. von festem Wasserstoff taucht man ein mit flüssigem H gefülltes Vakuumglas *B* (Fig. 41) in ein gröfseres, flüssige Luft enthaltendes Gefäfs ein und evakuiert; bei einem Druck von 50 mm beginnt der H zu einer schaumähnlichen M. zu gefrieren. Auch in einem geschlossenen Gefäfs läfst sich fester H erzeugen. Füllt man eine Flasche von der in Fig. 25 (S. 246) abgebildeten Form mit reinem, trockenem H u. kühlt den Teil *B* durch Eintauchen in flüssigen H, der sich in einem mit der Luftpumpe in Verb. stehenden Gefäfs befindet, so beobachtet man, wie beim Evakuieren zunächst im Rohr *B* flüssiger H sich ansammelt, darauf geht der das Rohr *B* umgebende H in eine feste, weifse, schaumähnliche M. über, u. schliefslich gefriert auch der H in *B*, welcher sich allmählich in ein durchsichtiges Eis, doch immer noch mit schaumiger Oberfläche, verwandelt. — Die gröfste D. des flüssigen H betrug 0,086, während flüssiger H beim Kp. D. 0,07 zeigt. Der feste H schm., wenn der Druck des gesättigten Dampfes 55 mm erreicht, sein F. liegt bei einer absoluten Temperatur von 16—17°, beträgt also ungefähr die Hälfte seiner kritischen Temperatur, die bei 30—32° absolut liegt, ebenso wie auch die Schmelztemperatur des Stickstoffs gleich der Hälfte seiner kritischen Temperatur ist. Metallischen Charakter zeigt der feste H nicht.

Durch den in Fig. 43 veranschaulichten Vers. wird gezeigt, wie der elektrische Leitwiderstand von Metallen mit zunehmender Kälte abnimmt. Der die Glühlampe *C* speisende elektrische Strom passiert eine Kupferspirale *A*, welche in ein Glas *B* mit flüssiger Luft eintaucht; ersetzt man letztere durch flüssigen H, so kann man eine deutliche Zunahme der Helligkeit der Lampe beobachten; der Leitwiderstand des Kupfers in flüssigem H beträgt ungefähr $^1/_6$ des Widerstandes in flüssiger Luft. — Flüssiger H kann auch zur Erzeugung eines hohen Vakuums verwandt werden. In Fig. 44 ist eine zur elektrischen Entladung dienende Röhre *A* abgebildet, mit welcher ein bei *B* in flüssigen H eintauchendes, zweimal gebogenes Glasrohr in Verb. steht; mit zunehmendem Vakuum ändert sich die Strahlung in *A*, und tritt Phosphoreszenz ein. — Der durch Fig. 42 erläuterte Vers. giebt ein Beispiel davon, wie

Fig. 41.

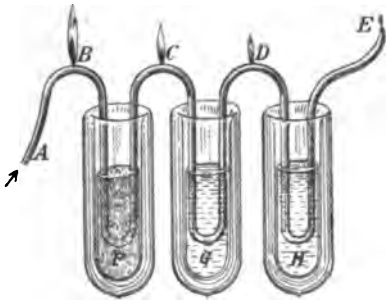


Fig. 42.

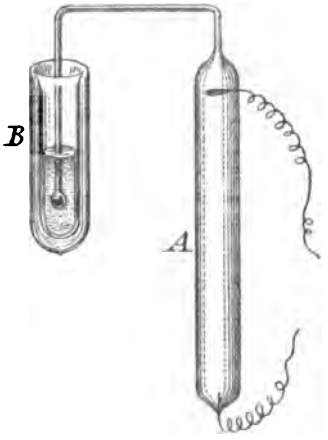


Fig. 44.

Fig. 43.

sich hohe Kältegrade zur Trennung komplizierter Gasgemische verwerten lassen. Durch das bei *B*, *C* u. *D* mit kleinen Löchern versehene Glasrohr wird Leuchtgas geleitet, das bei *A* eintretende Gas wird bei *F* mit fester CO_2, bei *G* mit flüssiger Luft u. bei *H* mit flüssigem H gekühlt. Bei *F* werden alle leicht kondensierbaren KW-stoffe, bei *G* Äthylen und ein grofser Teil der Sumpfgase, bei *H* alle Gase mit Ausnahme des freien H zurückgehalten; entzündet man also das bei *B*, *C*, *D*, *E* austretende Gas, so sieht man, wie die Leuchtkraft der Flammen successive abnimmt, und die Flamme bei *E* kaum noch sichtbar ist. — Aus dem den Mineralquellen von Bath entströmenden heliumhaltigen Gas würde sich durch Kühlen mit flüssigem H reines Helium gewinnen lassen.

Im Anschluſs an seine Unterss. stellt Vf. die von ihm gefundenen Zahlen zusammen mit den von anderen Forschern für die D. des H unter verschiedenen Bedingungen abgeleiteten Konstanten, und vergleicht D. und Atomvolum des H mit

den entsprechenden Konstanten des N und O. Die D.D. dieser beiden Elemente bei ihrem F. hat Vf. gleichfalls bestimmt; sie betragen 1,07 (N) u. 1,27 (O). (Chem. News **84**. 293—95. 20/12. 1901.) HENLE.

A. Bach, *Zur Frage nach der Existenz höherer Hydroperoxyde.* RAMSAY (S. 13) glaubt den Befund des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1506; C. **1900**. II. 13), daſs Hydroperoxyd unter Umständen mehr Sauerstoff mit Permanganat entwickle, als dem Permanganatverbrauch entspreche, dadurch erklären zu können, daſs er zeigt, daſs Permanganat aus einer mit Schwefelsäure versetzten Hydroperoxydlsg. weniger Sauerstoff entwickle und auch in geringerer Menge verbraucht werde, als wenn man das Hydroperoxyd in angesäuerte Permanganatlsg. gieſst. Er nimmt an, daſs der Vf. zuerst durch Titrierung schwefelsaurer Hydroperoxydlsg. den Permanganatverbrauch bestimmt habe u. dann die Sauerstoffentw. durch das Eingieſsen des Hydroperoxyds in schwefelsaure Permanganatlsg. Diese Erklärung ist falsch, da der Vf. die Sauerstoffentw. und den Permanganatverbrauch in derselben Operation bestimmt hat. — Die Annahme von ARMSTRONG (Proceedings Chem. Soc. **16**. 154; C. **1900**. II. 162), daſs Hydroperoxyd mit normaler Schwefelsäure Überschwefelsäure bilde, ist falsch, was daraus hervorgeht, daſs eine Lsg. von Hydroperoxyd in Normalschwefelsäure u. in Normalessigsäure, die nach RAMSAY mit Hydroperoxyd nicht reagiert, gleich viel Permanganat verbraucht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 158—60. 18/1. Genf.) BODLÄNDER.

Samuel Auchmuty Tucker und **Herbert R. Moody**, *Die Darstellung einiger neuen Metallboride.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1901**. II. 14.) *Zirkoniumborid*, Zr_2B_4, bildet tafelförmige, durchscheinende bis durchsichtige Krystalle; D. 3,7, Härte = 8. — *Chromborid*, CrB, besitzt D. 5, Härte = 8. Es wird von h. SS. schwach angegriffen und verändert sich nicht an der Luft. — *Wolframborid*, WB_2, krystallisiert in mikroskopischen Oktaedern; D. 9,6, Härte = 8. — *Molybdänborid*, Mo_2B_4, D. 7,105, Härte = 9. (J. Chem. Soc. London **81**. 14—17. 4/1. New-York. Columbia University.) FAHRENHORST.

A. Mailhe, *Einwirkung von Cuprihydrat auf wässerige Lösungen von Metallsalzen.* Vf. beschreibt die Darst. und Eigenschaften von folgenden Doppelverbb., welche durch Einw. von Cuprihydrat auf Metallsulfatlsgg. erhalten wurden: 1. **Kadmiumsalze**: $2CdSO_4 \cdot 3CuO \cdot 12H_2O$, hexagonale Tafeln, entsteht bei 25—30°. Beim Kochen von $CdSO_4$-Lsgg. mit Cuprihydrat wird die Verb. $2CdSO_4 \cdot 3CuO \cdot 10H_2O$, grünes Krystallpulver hexagonaler Krystalle, erhalten. — 2. **Nickelsalze**. Bei 30° entsteht das basische Sulfat $2NiSO_4 \cdot 3CuO \cdot 12H_2O$, beim Kochen die Verb. $2NiSO_4 \cdot 3CuO \cdot 10H_2O$. — 3. **Kobaltsalze**. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das basische Sulfat $3CoSO_4 \cdot 5CuO \cdot 16H_2O$, beim Kochen die Verb. $2CoSO_4 \cdot 3CuO \cdot 10H_2O$. — 4. **Zinksalze**. In verd. Lsgg. bildet sich das Sulfat, $ZnSO_4 \cdot 3CuO \cdot 5H_2O$, blaugrünes Krystallpulver; in konzentrierteren Lsgg. entweder die Verbindung $2ZnSO_4 \cdot 3CuO \cdot 12H_2O$ oder die Verb. $2CuSO_4 \cdot 3ZnO \cdot 12H_2O$ oder eine Reihe isomorpher Mischungen. In anderen Versuchsreihen wurden noch die Sulfate $ZnSO_4 \cdot 2CuO \cdot 5H_2O$, $2ZnSO_4 \cdot 3CuO \cdot 12H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 3CuO \cdot 5H_2O$ u. $2ZnSO_4 \cdot 3CuO \cdot 12H_2O$ gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 42—45. [6/1.*].) HESSE.

O. Sackur, *Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn O. Kühling: „Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf die Metalloxyde" etc.* Die Ergebnisse von KÜHLING (S. 96) können keineswegs als Beweis dafür angesehen werden, daſs die Salpetersäure stärker sei als die Salzsäure. Vielmehr beruht der von KÜHLING beobachtete Unterschied in dem Verhalten der Metalloxyde gegen Kohlensäure in Nitrat- und in Chloridlsg. auf der gröſseren Löslichkeit und der geringeren

Komplexbildung der Nitrate im Vergleich mit den Chloriden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 94—96. 18/1. Breslau. Phys.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

G. Bodländer, *Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure.* Der Vf. führt gegen die Folgerungen von KÜHLING (S. 96) im wesentlichen dieselben Gründe an wie SACKUR (vgl. vorstehendes Referat). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 99—102. 18/1. Braunschweig. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Kaliumhydrürs.* Das Kaliumhydrür, KH, wird durch Erhitzen von K auf 360° unter Einleitung von H in die Erhitzungsröhre dargestellt und von dem überschüssigen Metall durch Behandeln mit flüssigem, trockenem NH_3 (vgl. S. 13) befreit. Das Kaliumhydrür ist eine weiße, sehr leicht veränderliche M., D. 0,80, welche von W. sofort zers. wird, in trockenem Fluor, Chlor und Sauerstoff Feuer fängt, stark reduzierende Eigenschaften hat und unl. in Bzl., Terpentinöl, CS_2, Ä. und PAe. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 18—21. [6/1.*].) HESSE.

L. C. de Coppet, *Über das Heptahydrol des Natriumsulfats.* Der Vf. beschreibt Verss., welche ergeben haben, daſs die Veränderung der Krystalle des Heptahydrats, welche sich bei Berührung derselben mit ihrer Mutterlauge unter Erstarren der letzteren abspielt, nicht von der Krystallisation der in den Krystallen eingeschlossenen Mutterlauge herrührt. Die Veränderung besteht in einer Zertrümmerung des Heptahydrats, welche in wenigen Minuten eintritt, wenn sie an irgend einem Punkte der Oberfläche mit der kleinsten Menge krystallisierten oder verwitterten Glaubersalzes berührt werden. Die Umwandlung des Hepta- in das Dekahydrat ist von einer erheblichen Entw. von Wärme begleitet. Der weitere Inhalt betrifft die Frage, ob das Heptahydrat sich freiwillig in das Dekahydrat u. Anhydrit verwandeln könne. Der Vf. hält dies bei gewöhnlicher Temperatur für möglich, wenn auch für sehr selten. Bei hinreichender Erniedrigung der Temperatur findet die Umwandlung vermutlich nicht ohne Mitwirkung von Glaubersalz statt. Das Verwitterungsprod. des Heptahydrats hat andere Eigenschaften wie die beiden anderen, vom Vf. beschriebenen, so daſs es mit den von WYROUBOFF entdeckten im ganzen sechs verschiedene Anhydrite giebt. (Bull. d. l. Soc. Vaud. des Sciences nat. **37**. 455—62. 1901. Sep. vom Vf.) BÖTTGER.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Natriumhydrürs.* Das Na verbindet sich ebenso wie das K (vergl. obiges Ref.) bei 360° mit H unter B. von Natriumhydrür. Die Darst. ist ziemlich schwer, weil die Bildungs- u. Zersetzungstemperatur des Natriumhydrürs sehr nahe liegen, z. B. bei 340° bildet sich die Verb., und findet keine Verflüchtigung von Na statt, erst bei längerem Erhitzen (10 Stdn.) erfolgt partielle Verflüchtigung; bei 430° bildet sich zwar Natriumhydrür, gleichzeitig verflüchtigt sich aber Na in groſser Menge. Vf. teilt eine genauere Darstellungsmethode mit. Das Natriumhydrür bildet durchsichtige, auſserordentlich leicht veränderliche Krystalle, D. 0,92, unl. in CCl_4, Terpentinöl, CS_2 etc. In einer Fluoratmosphäre fängt das Natriumhydrür Feuer, desgl. in trockenem Cl. Bei —35° wird es von trockenem, flüssigem Cl nicht angegriffen. In O-Gas verbrennt das NaH bei 230°, in flüssigem O ist NaH beständig, an der Luft erhitzt, brennt die Verb. Mit Schwefeldampf findet sehr lebhafte Rk. statt. Das NaH ist l. in Alkalimetallen und zeigt starke reduzierende Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 71—75. [13/1.*].) HESSE.

Henri Gautier, *Darstellung und Eigenschaften des Strontiumhydrürs.* Das durch Reduktion der 45%igen Strontiumlegierung erhaltene Strontiumhydrür, SrH_2 (S. 174), ist eine weiſse M., welche auſserordentlich leicht und lebhaft das W. zers.

Es wird in der Kälte von Cl nicht angegriffen, wohl aber in der Wärme; flüssiges, sd. Br ist ohne Einw., Jod giebt bei Dunkelrotglut Strontiumjodid. Schwefel verhält sich analog. An trockener Luft ist das Strontiumhydrür relativ beständig, es verbrennt erst bei Rotglut u. dann auch noch sehr langsam. Das Strontiumhydrür ist ein energisch wirkendes Reduktionsmittel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 100 bis 103. [13/1.*].) HESSE.

F. Giesel, *Über radioaktives Blei.* Aus einer Mutterlauge von Bariumradiumbromid hatte der Vf. ein Präparat abgeschieden, das sich chemisch wie Blei verhielt u. eine sehr lange anhaltende starke Strahlung aufwies (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3570; **34**. 3775; C. **1901**. I. 355; **1902**. I. 8). Eine von DEMARÇAY vorgenommene spektroskopische Unters. dieses Materials ergab die Existenz von zwei Linien, die bekannten Elementen nicht mit Sicherheit zuzuschreiben sind. Es fehlen vollkommen die Linien des Radiums. Während DEMARÇAY es für möglich hält, daſs die neuen Linien von einem Körper herrühren, der die Radioaktivität verursacht, will der Vf. auch die Annahme nicht ausschlieſsen, daſs gewöhnliches, durch Radium induziert-aktiviertes Blei vorliegt. Bezüglich der Angabe von HOFMANN und STRAUSS, daſs sie zuerst die Existenz eines dem Blei nahestehenden radioaktiven Stoffes nachgewiesen haben (S. 165), weist der Vf. auf vielfache Widersprüche der Angaben dieser Autoren hin. Die Aktivität des Radiobleies dieser Vff. ist höchstens dreimal so groſs wie die der Pechblende. Wenn der Körper wirklich ein stark radioaktives Element enthält, ist dasselbe nur in sehr geringen Spuren vorhanden, so daſs es auffällig erscheint, daſs für das Präparat ein von dem des Bleies so stark abweichendes Atomgewicht von HOFMANN und STRAUSS erhalten werden konnte. Diese Autoren haben übersehen, daſs die relativ starke Einw. ihrer Präparate auf die photographische Platte nicht von Becquerelstrahlen, sondern der Hauptsache nach von Phosphoreszenzlicht herrührt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 102—5. 18/1. Braunschweig.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Neue Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd.* (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 78—97. Januar. — C. **1901**. II. 1144.) HESSE.

Hermann Itzig, *Über die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Kupferrhodanür.* Von komplexen Doppelverbb. zwischen *Kupfercyanür* und Kaliumcyanid sind die folgenden bekannt: I. KCN, $Cu_2(CN)_2$ + H_2O, II. 4KCN, $3Cu_2(CN)_2$, III. 2KCN, $Cu_2(CN)_2$ u. IV. 6KCN, $Cu_2(CN)_2$. Die beiden letzterwähnten sind von RAMMELSBERG (POGG. Ann. **42**. 120; **106**. 491) aus den Komponenten erhalten worden; die Verb. I. fanden SCHIFF u. BECCHI (LIEBIG's Ann. **138**. 25), neben einem violetten, ammoniakalischen Kupfercyanürcyanid in einer mit überschüssigem KCN versetzten alkal. Kupfercyanürlsg. auf, welche mehrere Jahre gestanden hatte. Verb. II. erhielt RAMMELSBERG (POGG. Ann. **73**. 112) als krystallinisches Pulver bei der Einw. von Kalilauge auf geschm. Kupfercyanür; der Vf. glaubt, daſs hier ein Körper der Formel KCN + 3KCN·$Cu_2(CN)_2$ vorliegen dürfte. — Die Löslichkeit der Kaliumcuprocyanide nimmt mit dem Gehalt an KCN zu; das chemische Verhalten, z. B. die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch H_2S, weist auf das Vorliegen komplexer Verbb. hin. — *Kupferrhodanür* zeigt nur geringe Neigung, Doppelverbb. zu bilden. Der von THURNAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 770) aus Kupfercyanür und sehr konz. K-Rhodanidlsg. erhaltene Körper Cu(CNS)·12K(CNS) wird schon durch W. zerlegt. — Kocht man eine ca. 10%ig. Cyankaliumlsg. mit frisch gefälltem Kupferrhodanür, so krystallisiert aus dem Filtrat das *Kaliumcuprocyanid* (I.) von SCHIFF und BECCHI aus. — Zur Analyse wurde die Doppelverb. behufs Zerstörung der Cyangruppen mit rauchender Salpetersäure behandelt, mit Salzsäure eingedampft, das Kupfer als Sulfid gefällt, und das Kalium im Filtrat als Sulfat bestimmt. Das Krystallwasser entwich erst

bei 130°. — Die in W. unl. Verb. wird von Salzsäure unter Abscheidung von Kupfercyanür zers.; mit Ammoniak entsteht ein violettes, ammoniakalisches Kupfercyanürcyanid; beim Erhitzen erfolgt Zers. unter B. von metallischem Kupfer. Die krystallographische Unters. durch BEGKIRCH ergab das Vorliegen tafelförmiger, anscheinend monokliner Kryställchen. — Aus dem Filtrat fällt allmählich das *Kaliumcuprocyanid* (III.) von RAMMELSBERG in nicht sehr grofser Menge aus. Monokline Krystalle; W. zers. unter Abscheidung von amorphem Kupfercyanür. — Wird die Lsg. noch weiter eingeengt, so erstarrt sie zu einem Brei mkr., in W. sll. Nädelchen, in welchen das *Kaliumcuprorhodancyanid*, $Cu_2(CN)_2 \cdot 4KCN \cdot 2K(CNS) + H_2O$, vorliegt. — Die Lsg. dieses Salzes giebt mit Schwermetallen Ndd. Mit Kupfersulfat entsteht eine gelbe, später braune, schliefslich blauschwarze Fällung. — Hg-Chlorid erzeugt einen weifsen, in w. W. l., krystallinischen Nd., wahrscheinlich der Zus. $3KCN \cdot CuCN + 2[Hg(CN)_2 \cdot KCNS]$; überschüssiges Sublimat giebt ein hellgelbes, amorphes, in W. unl. Prod.

Quecksilberrhodancyanide. BOEKMANN (LIEBIG's Ann. **22**. 239) u. CLEVE (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **23**. 71) haben aus Hg-Cyanid u. Rhodanlsgg. komplexe Salze vom Typus $Hg(CN)_2 \cdot RCNS$ erhalten. Als der Vf. versuchte, durch Umsetzung von Hg-Rhodanid mit K-Cyanid zu Rhodancyaniden von anderer Form zu gelangen, entstand nur das schon bekannte, auf dem umgekehrten Wege von BOEKMANN und CLEVE dargestellte Salz $Hg(CN)_2 \cdot KCNS$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 106—10. 18/1. 1902. [21/12. 1901.] Chem. Inst. d. Akad. Münster i. W.) STELZNER.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über die Legierungen von Gold und Silber und über andere aus ägyptischen Gräbern stammende Gegenstände.* (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 59—65. Jan. — C. **1901**. II. 177.) HESSE.

O. Boudouard, *Über die Aluminiummagnesiumlegierungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 5—7. 5/1. College de France. — C. **1902** I. 174.) HESSE.

John Alexander Mathews, *Über die Konstitution binärer Legierungen.* Eine zusammenfassende Darst. der bekannten Erfahrungen, die in folgende Abschnitte zerfällt: Historische Einleitung, Neue Unters. von Legierungen, Krystallinische Struktur reiner Metalle, Wirkungen von Zug auf reine Metalle, Erstarrungspunkt von Metallen, Legierungen als Lsgg., Molekularbewegung in festen Körpern, Praktische Anwendungen davon, Die Erscheinung der Erstarrung binärer Legierungen. Der Abhandlung sind Photographien verschiedener Proben von Zinn beigefügt, ferner solche von einem vom Vf. bei ROBERTS-AUSTEN benutzten App. u. einige Diagramme von Erstarrungskurven für reine Metalle u. Legierungen. Wird fortgesetzt. (Journ. Franklin Inst. **153**. 1—21. Jan.) BÖTTGER.

Organische Chemie.

Théophile Mousset, *Über einige Derivate des primären Nitroisopentans.* Primäre Nitroparaffine lassen sich, wie L. HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique **1895** ff.) gezeigt hat, mit Aldehyden in der Weise kondensieren, dafs ein einfach nitrierter einwertiger Alkohol oder ein einfach nitriertes Glykol gebildet wird, je nachdem ein oder zwei Moleküle des Aldehyds in Rk. treten. Vf. hat das primäre Nitroisopentan, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, in dieser Richtung untersucht und beschreibt eine Reihe neuer Verbb., welche derart und durch Einw. sonstiger Reagentien auf primäres Nitroisopentan zu gewinnen sind.

Kondensation mit aliphatischen Aldehyden. Fügt man zu einem Gemisch äquimolekularer Mengen von Nitropentan u. Formaldehyd in 40%ig. wss. Lsg.

eine Spur K-Dicarbonat oder Ätzkali, so bildet sich unter Erwärmung *primäres Nitro-2-isohexanol*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHNO_2 \cdot CH_2OH$, farblose Fl. von unangenehmem Geruch und bitterem Geschmack, Kp_{22}. 141°, D^{18}. 1,060, unl. in W., ll. in Ä. u. A. Die Verb. besitzt sauren Charakter und liefert mit alkoh. NaOH ein Na-Salz, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CNaNO_2 \cdot CH_2OH$, welches mit Metallsalzlsgg. doppelte Umsetzungen eingeht. — Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und W. geht das Nitroisohexanol in *1,2-Isohexanolamin*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2OH$, über, farblose Fl. von widrigem Geruch. Kp_{755}. 198—200°, D^{18}. 0,9173, ll. in W. und A., wl. in Ä. — Pt-Salz, $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2OH \cdot HCl]_2PtCl_4$, l. in W., wl. in Ä. — Pikrolonat, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2OH \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, gelb, swl. in A. u. Ä., zers. sich bei ca. 245—247°. — Dibenzoylderivat, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NHCOC_6H_5) \cdot CH_2OCO \cdot C_6H_5$, dünne Plättchen, ll. in A., wl. in Ä., unl. in W., F. 124—125°. — Oxalylverb., $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2OH) \cdot NH \cdot CO]_2$, feine, weiße Nadeln, F. 99—100°, wl. in Ä., ll. in A., unl. in W. — Phenylthioharnstoff, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, sirupöse M., l. in h. A., Ä., unl. in W. — Durch Einw. von PCl_5 auf das Nitroisohexanol erhält man *1,2-Chlornitroisohexan*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHNO_2 \cdot CH_2Cl$, grünliche Fl. von unangenehmem Geruch, Kp. 209—210°, unl. in W., l. in A. und Ä., D^{18}. 1,090. — Der Essigester des Nitroisohexanols, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHNO_2 \cdot CH_2 \cdot OCOCH_3$, bildet eine gelbliche Fl. von unangenehmem Geruch, D^{18}. 1,059. — Das mit dem beschriebenen primären Nitroisohexanol isomere *1,2-Nitroisohexanol*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2NO_2$, liefert bei der Reduktion mit Al-Amalgam *2,1-Isohexanolamin*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2NH_2$, farblose Fl. von widrigem Fischgeruch, Kp_{765}. gleichfalls 198—200°, D^{17}. 0,890, ll. in W. und A., wl. in Ä. — Pt-Salz, $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2NH_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$, zl. in W., weniger l. in A. und Ä. — Pikrolonat, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2NH_2 \cdot C_{10}H_8O_5N_4$, feine Plättchen, wl. in A. und Ä., zers. sich bei ca. 240—243°. — Dibenzoylderivat, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2NHCOC_6H_5$, schöne Plättchen, ll. in A., fast unl. in W., F. 128°. — Kondensiert man in der oben angegebenen Weise ein Molekül Nitroisopentan mit zwei Molekülen Formaldehyd oder aber ein Molekül Nitroisohexanol mit einem Molekül Formaldehyd, so erhält man *Nitroisopropylisobutylenglykol*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CNO_2 \cdot (CH_2OH)_2$, fettige, weiße Nadeln, F. 98°, ll. in A. und Ä. — Eine isomere *Verbindung* $C_7H_{15}O_4N$ entsteht bei Einw. von Formaldehyd auf 1,2-Nitroisohexanol; sie entspricht der Formel $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHNO_2 \cdot CH_2OH$ und schm. bei 103 bis 104°. — Kondensiert man Nitroisopentan mit Acetaldehyd, so bildet sich *Nitro-3-isoheptanol*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHNO_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, farblose Fl. von schwachem Geruch, l. in A. und Ä., unl. in W.; Kp_{20}. 132°, D^{18}. 1,020. — Die Darst. eines gemischten Glykols durch Kondensation von Nitro-3-isoheptanol mit Formaldehyd oder durch Kondensation von Nitroisohexanol mit Acetaldehyd ist nicht gelungen.

Einw. des Natriums und der Halogene auf primäres Nitroisopentan. Bei der Einw. von wss. oder alkoh. Alkali auf Nitroisopentan wird ein H-Atom dieser Verb. durch Metall ersetzt. Das Na-Salz des Nitroisopentans, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHNa \cdot NO_2$, bildet ein weißes Pulver, zl. in A., unl. in Ä.; es reagiert lebhaft mit Acetylchlorid, doch ist die Darst. eines Nitroketons auf diesem Wege nicht geglückt. — Leitet man in die wss. Lsg. des Salzes Cl ein, so resultiert *Chlornitroisopentan*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHClNO_2$, farblose Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, unl. in W., l. in Alkalien, A. u. Ä.; Kp_{710}. 178°, D^{18}. 1,177. — In analoger Weise läßt sich *Bromnitroisopentan*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBrNO_2$, gewinnen, bewegliche Fl., die sich am Licht schwach rötet, unl. in W., l. in A. und Ä.; Kp_{20}. 119—120°, Kp_{20}. 110°, D^{18}. 1,453. — Mit Formaldehyd kondensiert, liefert das Bromderivat *primäres Bromnitroisohexanol*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CBrNO_2 \cdot CH_2OH$, bräunlich gefärbte Fl. von stechendem Geruch, Kp_{55}. 159—161°, D^{18}. 1,461, unl. in W., l. in A. u. Ä.

Einw. von Oxymethylpiperidin. Das Nitroisopentan reagiert mit zwei

Molekülen Oxymethylpiperidin, $C_5H_{10}NCH_2OH$, unter B. der *Verbindung* $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CNO_2(CH_2NC_5H_{10})_2$, weiſse Krystalle, F. 40°, unl. in W., ll. in A. u. Ä.

Reduktion des primären Nitroisopentans. Die Reduktion des Nitroisopentans mit Sn u. HCl führt zu Amylamin, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2NH_2$.

Verss., das 1,2-Nitroisohexanol durch CrO_3 zu einem Keton, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2NO_2$, zu oxydieren, haben zu einem positiven Ergebnis noch nicht geführt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1901**. 622—56. 9/11.* [22/10.] 1901. Louvain. Univ.-Lab.)

HENLE.

Eug. Bamberger und **Ernst Rüst**, *Zur Umlagerung der Nitroparaffine.* Die Vff. haben beobachtet, daſs beim Ansäuern alkalischer Lsgg. von Nitroparaffinen sich auſser den bekannten Reaktionsprodd. (freie Isonitroverb., bezw. deren Zersetzungsprodd., unter Umständen auch freie Nitroverb.) auch die gleich zusammengesetzten Hydroxamsäuren bilden. Diese Umlagerung hat aber stets nur die Bedeutung einer untergeordneten Nebenreaktion. Die Vff. haben auf diesem Wege *Nitroäthan*, $CH_3\cdot CH_2\cdot NO_2$, zu *Acethydroxamsäure*, $CH_3\cdot C(:NOH)\cdot OH$, *Nitropentan*, $C_4H_9\cdot CH_2\cdot NO_2$, zu *Valerhydroxamsäure*, $C_4H_9\cdot C(:NOH)\cdot OH$, *Phenylnitromethan*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NO_2$, zu *Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot OH$, isomerisiert.

Durch die Beobachtung der Vff. findet auch der durch VICTOR MEYER bekannt gewordene hydrolytische Zerfall der Nitroparaffine in Fettsäuren und Hydroxylamin (unter der Einw. von Mineralsäure) eine Erklärung. Es gelang, beim Erhitzen von Phenylnitromethan mit Schwefelsäure die vorübergehende B. von Benzhydroxamsäure durch Farbenreaktionen festzustellen. Bei *p-Nitrophenylnitromethan*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NO_2$, konnte bei rechtzeitiger Unterbrechung der Rk. die *p-Nitrobenzhydroxamsäure*, $NO_2\cdot C_6H_4C(:NOH)\cdot OH$, in geringer Menge isoliert werden. Die Hydrolyse der Nitroparaffine ist hiernach unter Annahme der intermediären B. von Hydroxamsäuren zu formulieren:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot NO_2 \longrightarrow CH_3\cdot C(:NOH)\cdot OH + H_2O = CH_3\cdot COOH + NH_3OH.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 45—53. 18/1. 1902. [4/11. 1901.] Zürich. Polytechnikum.)

PRAGER.

Eug. Bamberger, *Über Ester von Nitronsäuren und über Arylazoaldoxime.* Als *Nitronsäuren* bezeichnet der Vf. die bisher als Isonitroverbb. bezeichneten Substanzen der Konstitution $RR_1C:NOOH$. In Gemeinschaft mit JACOB GROB u. JOHANNES FREI (s. die folgenden Reff.) hat der Vf. eine neue Klasse von Verbb., die Nitronsäureester, aufgefunden. Überläſst man das aus Diazobenzol und Nitroäthan entstehende *Nitroacetaldehydphenylhydrazon* der Einw. äther. Diazomethanlsg., so wird es am Sauerstoff methyliert im Sinne der Gleichung:

$$CH_3\cdot C{<}^{NO_2}_{N\cdot NH\cdot C_6H_5} + CH_2:N_2 = CH_3\cdot C{<}^{N\cdot OOCH_3}_{N:N\cdot C_6H_5} + N_2.$$

Die Konstitution des entstehenden *Phenylazoäthylidennitronsäuremethylesters* ergiebt sich aus folgenden Thatsachen: Die tief rubinrot gefärbte, sehr unbeständige Verb. zers. sich bei gelindem Erwärmen mit verd. Salzsäure unter B. von Diazoniumchlorid; beim Kochen mit W. zerfällt sie in Formaldehyd und eine orangegelbe S. $C_8H_9ON_3$, welche als *Phenylazoacetaldoxim*, $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot N:N\cdot C_6H_5$, erkannt worden ist. Letztere Verb. gehört ebenso wie die Nitronsäureester einer neuen Körperklasse an. Ihre Konstitution ergiebt sich aus folgendem: 1. Die Verb. löst sich in Alkalien auf und ist durch SS. unverändert fällbar; sie vereinigt sich ferner additionell mit 1 Mol. Phenylcyanat und liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein Monobenzoylderivat. 2. Bei gelindem Erwärmen mit verd. Salzsäure spaltet sie Benzoldiazoniumchlorid ab, 3. daneben auch — in reichlichster Menge — Hydroxylamin, 4. ferner zugleich Essigsäure (wohl aus primär erzeugtem Aldehyd entstanden). Die Hydrolyse durch Mineralsäure entspricht also der Gleichung:

$$CH_3\cdot C{<}^{N\cdot OH}_{N:N\cdot C_6H_5} + HCl + H_2O = CH_3\cdot COH + NH_2\cdot OH + C_6H_5\cdot N_2Cl.$$

5. Die nämliche S., $C_8H_9ON_3$, läſst sich durch Reduktion von Nitroacetaldehydphenylhydrazon und nachfolgende Oxydation darstellen:

$$CH_3\cdot C(NO_2):N\cdot NH\cdot C_6H_5 \longrightarrow CH_3\cdot C(:NOOH)\cdot N:N\cdot C_6H_5 \longrightarrow$$
$$CH_3\cdot C(:NOH)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \longrightarrow CH_3\cdot C(:NOH)\cdot N:N\cdot C_6H_5.$$

6. Sie ist ferner (worüber später näheres berichtet werden soll) durch Behandlung von Acetaldehydrazon mit Amylnitrit und Natriumäthylat synthetisch darstellbar:

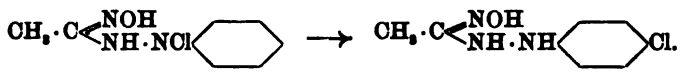
$$CH_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + C_5H_{11}O\cdot NO = C_5H_{11}OH + CH_3\cdot C(:NOH)\cdot N:N\cdot C_6H_5.$$

Die Arylazoaldoxime sind gelb gefärbte, schön krystallisierende Verbb. sauren Charakters. Durch Schwefelammonium oder Zinkstaub + Salmiak werden sie zu den farblosen und basischen Arylhydrazoaldoximen $R\cdot C(:NOH)\cdot NH\cdot NH\cdot Ar$ reduziert, aus welchen sie durch die schwächsten Oxydationsmittel regeneriert werden können. Salpetrige S. verwandelt einzelne Arylhydrazoaldoxime unter Entw. von N_2O in gemischte Azoxykörper (z. B. $CH_3\cdot C(:NOH)\cdot \underset{\underset{O}{\vee}}{N-N}\cdot C_6H_4Cl$), andere werden von salpetriger S. zu den Azoaldoximen oxydiert.

Mit konz. Salzsäure reagiert das Phenylazoacetaldoxim unter B. eines Additionsprod., $C_8H_{10}ON_3Cl$. Diese Verb. ist eine farblose Base und erwies sich als *p-Chlorphenylhydrazoacetaldoxim*, $CH_3\cdot C(:NOH)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. Sie kann nämlich (schon durch Kochen mit W.) zu *p-Chlorphenylazoacetaldoxim*, $CH_3C(:NOH)\cdot N:N\cdot C_6H_4Cl$, oxydiert werden. Die Rk. zwischen Phenylazoacetaldoxim und konz. Salzsäure ist so zu deuten, daſs intermediär Addition von HCl zu einem N-Chlorhydrazokörper anzunehmen ist:

$$CH_3\cdot C{<}^{NOH}_{N:N\cdot C_6H_5} + HCl = CH_3\cdot C{<}^{NOH}_{NH\cdot NCl\cdot C_6H_5},$$

dieses Chlorstickstoffderivat lagert sich darauf zu p-Chlorphenylhydrazoacetaldoxim um:



Vom p-Chlorphenylazoacetaldoxim ausgehend, kann man durch erneute HCl-Addition und nachfolgende Oxydation des entstehenden basischen Hydrazokörpers zum *o-p-Dichlorphenylazoacetaldoxim*, $CH_3\cdot C(NOH)\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl_2$, und von diesem auf analogem Wege zum *o-o-p-Trichlorphenylazoacetaldoxim*, $CH_3\cdot C(:NOH)\cdot N:N\cdot C_6H_2Cl_3$, aufsteigen. Mit letzterer Verb. ist die Grenze der Kernchlorierung erreicht; sie reagiert zwar (in äther. Lsg.) ebenfalls mit HCl; die Prodd. der Rk. sind aber Trichlorphenylhydrazoacetaldoxim, 1,3,5-Trichlorbenzol, Acethydroxamsäure und Stickstoff.

Der Konstitutionsbeweis für die erwähnten gechlorten Azo- und Hydrazoverbb. wurde durch Synthesen nach den oben für das Phenylazoacetaldoxim angegebenen Prinzipien erbracht.

Zum Schlusse stellt der Vf. die Spaltbarkeit der Arylazoalkylidennitronsäureester in Arylazoaldoxime und Aldehyde in Parallele mit der GRIESS'schen Rk. zwischen Diazoniumsalzen und Alkoholen, welche zur B. von KW-stoffen u. Aldehyden führt. Es wird angenommen, daſs sich bei der GRIESS'schen Rk. intermediär Diazoniumalkoholate bilden. Man hat dann die Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \left(\begin{matrix} CH_3\cdot C \\ | \\ C_6H_5N:N \end{matrix}\right) : \underset{\underset{O}{\|}}{N}\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_3 = \left(\begin{matrix} CH_3\cdot C \\ | \\ C_6H_5N:N \end{matrix}\right) : \underset{\underset{OH}{|}}{N} + OCH\cdot CH_3;$$

II. $C_6H_5 \cdot N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot N \overset{\|}{\underset{|}{}} NH + O \cdot CH \cdot CH_2$.

Während Phenylazoacetaldoxim als solches erhalten bleibt, zerfällt das Phenylazohydrid, $C_6H_5 \cdot N : NH$, in Stickstoff u. Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 54—66. 18/1. 1902. [17/12. 1901.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger u. **Jac. Grob**, *Über Phenylazoäthylidennitronsäureester und Phenylazoacetaldoxim.* (Theoretisches s. im vorstehenden Ref.) *Phenylazoäthylidennitronsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C(:NOOCH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_5$. B. Aus Nitroacetaldehydphenylhydrazon und Diazomethan in Äther bei 0°. Rubinrote rhombische Doppelpyramiden aus PAe. F. 71,5—72°. Ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. Zerfällt beim Aufbewahren in Formaldehyd und Phenylazoacetaldoxim. — *Phenylazoacetaldoxim*, $CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot N : N \cdot C_6H_5$. B. Bei 3 Min. langem Kochen von Phenylazoäthylidennitronsäuremethylester mit der zehnfachen Menge Wasser. Orangegelbe Nadeln aus Lg. F. 117—118°. Ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., h. Lg., wl. in PAe. In verd. Ätzlaugen ll.; durch kons. Natronlauge wird das Na-Salz in gelben Blättchen gefällt. Beim Erwärmen mit Normalsalzsäure entsteht Diazobenzolchlorid, Hydroxylamin u. Essigsäure. — *Benzoylderivat*, $CH_2 \cdot C(:NO \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$. Orange gefärbte Nadeln aus Lg. F. 137—137,5°; wl. in kaltem Lg. — *Phenylcarbamidosäurederivat*, $CH_2 \cdot C(:NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$. B. Aus Phenylazoacetaldoxim und Phenylcyanat. Orangerote Nadeln aus Lg. F. 123,5—124,5° (korr.); zwl. in Ä., PAe., Lg. — *Phenylhydrazoacetaldoxim*, $CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Bildung: Aus Phenylazoacetaldoxim durch Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium oder mit Zinkstaub und Salmiak. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 128° (rasch erhitzt). Sll. in A., wl. in Bzl., Chlf., Lg. In Mineralsäuren ohne Veränderung ll. Wird durch Oxydation in das Azooxim zurückverwandelt. — *p-Chlorphenylhydrazoacetaldoxim*, $CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. B. Das Chlorhydrat entsteht beim Übergießen von Phenylazoacetaldoxim mit konz. Salzsäure; es bildet farblose Nadeln von der Zus. $C_8H_{10}ON_3Cl \cdot HCl$; F. 169°. Die *freie Base*, $C_8H_{10}ON_3Cl$, krystallisiert aus Chlf. in weißen Nadeln vom F. 129°; sie ist in PAe. und Ä. zwl. — *p-Chlorphenylazoacetaldoxim*, $CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot N : N \cdot C_6H_4Cl$. B. Entsteht aus der vorigen Verb. beim Kochen mit W., sowie beim Eintragen von p-Chlorphenylazoäthylidennitronsäuremethylester (siehe unten) in kochendes Wasser. Gelbe Nadeln aus Bzl. F. 187—188°; ll. in Alkohol, Äther, wl. in Ligroin, PAe. Leicht löslich in verd. Ätzlaugen. — *Benzoylderivat*, $CH_2 \cdot C(:NO \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4Cl$. Orangerote Nadeln. F. 167—167,5°; wenig löslich in Ligroin. — *Phenylcarbamidsäurederivat*, $CH_2 \cdot C(:NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4Cl$. Prismen. F. 129—130° (korr.). — *p-Chlorphenylazoxyacetaldoxim*, $CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N} — N \cdot C_6H_4Cl$. B. Bei der Oxydation von p-Chlorphenylhydrazoacetaldoxim mit salpetriger S. Gelbliche Nadeln aus Chlf. + PAe. F. 101,5°. Sll. in Bzl., Chlf., etwas l. in W., wl. in PAe. — *Nitroacetaldehyd-p-chlorphenylhydrazon*, $CH_2 \cdot C(NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. B. Durch Kuppelung von p-Chlordiazobenzolacetat mit Isonitroäthan. Orangegelbe Nadeln aus A. F. 126—127° (Zers.). Ll. in A., Bzl., Lg. Liefert mit Diazomethan in Äther *p-Chlorphenylazoäthylidennitronsäuremethylester*, $CH_2 \cdot C(:NOOCH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_4Cl$ (orangerote Blätter, F. 112—112,5°, zwl. in kaltem PAe. und k. A.), welcher durch kochendes W. in Formaldehyd und p-Chlorphenylazoacetaldoxim zerlegt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 67—82. 18/1. 1902. [17/12. 1901.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger u. **Johannes Frei**, *Über die Einw. von Salzsäure auf Arylazoacetaldoxime.* (Theoretisches s. im Ref. auf S. 401.) *o-p-Dichlorphenyl-*

hydrazoacetaldoxim, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$. B. Das Chlorhydrat, $C_9H_9O \cdot N_3Cl_2 \cdot HCl$ (F. 192—193°) entsteht aus p-Chlorphenylazoacetaldoxim bei schwachem Erwärmen mit rauch. Salzsäure. Die *freie Base*, $C_9H_9ON_3Cl_2$, krystallisiert aus Bzl. in weifsen Nadeln vom F. 138° (Zers.); sie ist in A. und Ä. ll., in Lg. swl. — *o-p-Dichlorphenylazoacetaldoxim*, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot N:N \cdot C_6H_3Cl_2$. B. Aus der vorigen Verb. durch Oxydation mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lsg. oder aus Dichlorphenylazoäthylidennitronsäuremethylester (s. unten) beim Kochen mit kons. Chlorcalciumlsg. Lachsfarbene Nadeln aus Bzl. F. 207° (Zers.), ll. in A., Ä. — *Nitroacetaldehyd-o-p-dichlorphenylhydrazon*, $CH_3 \cdot C(NO_2):N \cdot N \cdot C_6H_3Cl_2$. B. Durch Kuppelung von o-p-Dichlorbenzoldiazoniumacetat mit Isonitroäthan. Orangegelbe Nadeln aus A. F. 95,5°; ll. in Bzl., A., PAe. Durch Methylierung mittels Diazomethans in Ä. entsteht *o-p-Dichlorphenylazoäthylidennitronsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C(:NOOCH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3Cl_2$ (rote Nadeln, F. 110—111°, sll. in Bzl., Ä., Aceton), welcher beim Kochen mit kons. Chlorcalciumlsg. in Formaldehyd u. o-p-Dichlorphenylazoacetaldoxim zerfällt. — *o-o-p-Trichlorphenylhydrazoacetaldoxim*, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$. B. Das Chlorhydrat entsteht beim Sättigen der ätherischen Lsg. von o-p-Dichlorphenylazoacetaldoxim mit HCl-Gas. Die freie Base bildet weifse Nadeln vom F. 156,5°; ll. in A., Ä., weniger l. in Bzl. — *Nitroacetaldehyd-o-o-p-trichlorphenylhydrazon*, $CH_3 \cdot C(NO_2):N \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$. B. Aus Trichlorbenzoldiazoniumacetat und Isonitroäthan. Goldgelbe Nadeln. F. 98°. Ll. in Bzl., Ä., Aceton, sd. A. — *o-o-p-Trichlorphenylazoäthylidennitronsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C(:NOOCH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_2Cl_3$. B. Aus der vorigen Verb. und äther. Diazomethanlsg. Bordeauxrote Nadeln aus A. F. 89 bis 90°, sll. in Ä., Bzl., Aceton. Liefert beim Kochen mit kons. Chlorcalciumlsg. — *o-o-p-Trichlorphenylazoacetaldoxim*, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot N:N \cdot C_6H_2Cl_3$ (orangerote Nadeln, F. 185—186° unter Zers.). Bei der Einw. von HCl auf letztere Verb. entstehen Trichlorphenylhydrazoacetaldoxim, 1,3,6-Trichlorbenzol, Acethydroxamsäure und Stickstoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 82—91. 18/1. 1902. [17/12. 1901.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Über die Kondensation der Acetylenkohlenwasserstoffe mit den Estern. Synthese von Acetylenketonen und β-Ketonsäureestern.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 105; C. **1901**. II. 461) beschriebenen Rk. ist komplizert, es entstehen neben den Aldehyden in vielen Fällen die den angewandten Estern entsprechenden β-Ketonsäureester, manchmal sogar in vorherrschender Menge. Die Ausführung der Rk. erfolgt in der Weise, dafs 1 Mol. der Kohlenwasserstoffnatriumverb. in 5 Tln. Ä. gel. und allmählich mit 1 Mol. Ester in 2 Tln. Ä. gel. unter Umrühren versetzt wird. Nach ½ Stde. erreicht die Temperatur des Gemisches 25—30° und wird dann das Ganze durch allmählichen Zusatz von Eisstückchen zers., die entstehende alkal. Fl. mit H_2SO_4 neutralisiert, die äther. Schicht abgehoben und destilliert. Mit Önanthyliden und Phenylacetylen wurden auf diesem Wege zehn verschiedene Ester in Rk. gebracht und in folgenden Fällen *Acetylenketone* isoliert: *Butyrylphenylacetylen*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$, aus Amylbutyrat und Phenylacetylen erhalten, ist eine stechend riechende Fl., Kp_9. 135—137°, D^0. 0,998, giebt beim Hydratisieren mit verd. H_2SO_4 das *Benzoylbutyrylmethan*, dessen Cu-Verb. in Prismen, F. 132—133°, krystallisiert. — Bei der Kondensation von Benzoësäureäthylester mit Phenylacetylen wurde *Benzoylphenylacetylen*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$, erhalten; weifse Blättchen, F. 49,5°, Kp_{15}. 200°, giebt beim Hydratisieren mit H_2SO_4 Dibenzoylmethan.

Die *β-Ketonsäureester* wurden bei der Kondensation von Önanthyliden mit Äthyl-Isopropyl-, Isobutyl- u. Amylacetat erhalten. Neu sind der *Acetessigsäureisopropylester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$, Kp_{15}. 75°, Cu-Verb. hat F. 175°, und der *Butyrylbuttersäureamylester*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(CO_2C_5H_{11})$, Kp_9. 125—127°.

Das Amylbutyrat bildet also mit Önanthyliden den entsprechenden β-Ketonsäureester, mit Phenylacetylen das entsprechende Acetylenketon. Die S. des angewandten Esters befindet sich nach der Zers. des Reaktionsgemisches mit W. in nennenswerter Menge in der alkalischen Fl. Die günstigste Ausbeute an Keton, bezw. Ketonsäureester betrug 40%.

Vff. teilen schliefslich ihre Ansichten über die Theorie der Rk. mit. Sie drücken die beiden Hauptrkk. durch folgende Gleichungen aus:

$$C_6H_5\cdot C(ONa)(OC_2H_5)(C:C\cdot C_6H_5) + H_2O =$$
(Komplizierte Na-Verb.).
$$C_6H_5\cdot CO\cdot C:C\cdot C_6H_5 + C_2H_5OH + NaOH.$$
Benzoylphenylacetylen.

$$\begin{matrix} CH_2\cdot C(ONa)(C:C\cdot C_5H_{11}) \\ | \\ CH_2\cdot C(ONa)(OC_2H_7)(C:C\cdot C_5H_{11}) \end{matrix} + 2H_2O =$$
$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_7 + C_5H_{11}\cdot C:CH + 2NaOH.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 45—47. [6/1.*].) HESSE.

Berthelot, *Über die Acetylometallradikale.* Vf. legt dar, wie die Konstitution der Verbb., welche CHAVASTELON (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1489; C. **1901**. II. 178) dargestellt hat, durch die vom Vf. gemeinsam mit DELÉPINE (Ann. Chim. Phys. [7] **19**. 5; C. **99**. II. 583; **1900**. I. 280) angenommene Theorie erklärt werden kann. Die Verb. $C_2H_2\cdot Cu_2Cl_2$ läfst sich auch schreiben: $(C_2H_2Cu)Cl\cdot CuCl$ oder $C_2H\cdot Cu_2Cl\cdot HCl$, so dafs die Verb. ein Doppelchlorid des Cuprosoacetyls oder ein substituiertes Cuprosoacetylchlorhydrat wäre. — Die purpurrote Verb. $C_2H_2\cdot Cu_2Cl_2\cdot Cu_2O$ (CHAVASTELON, l. c.) ist vom Vf. im Jahre 1866 entdeckt und als Cuprosoacetylchlorid bezeichnet worden. Die Formel dieser Verb. läfst sich auch schreiben: $(C_2Cu_2)Cl\cdot CuCl + H_2O$ oder $\left.\begin{matrix} C_2Cu_2 \\ Cu \end{matrix}\right\} Cl_2\cdot H_2O$. Dieses trisubstituierte Cuprosoacetyldoppelchlorid entspräche also genau dem vom Vf. beschriebenen Cuprosoacetyljodid, $(C_2Cl_2)J\cdot CuJ$. (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 65—67. Januar.) HESSE.

Marcel Delépine, *Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetaldehyd, Propylaldehyd und Aceton.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 876; C. **1902**. I. 100.) Nachtrag: K-Salz des *Äthanaldisulfonsäurehydrazons*, $(SO_3K)_2\cdot CH\cdot CH(OH)(NH\cdot NH\cdot C_6H_5) + 2H_2O$, farblose Prismen. — K-Salz des *Äthanaldisulfonsäureanilids*, $(SO_3K)_2CH\cdot CH:NC_6H_5 + 2H_2O$, feine, weifse Krystalle. — K-Salz des *Äthanaldisulfonsäure-p-toluids*, $(SO_3K)_2CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + 2H_2O$, farblose, grofse Krystalle, verlieren beim Umkrystallisieren Toluidin. — K-Salz des *Äthanaldisulfonsäure-β-naphtylamids*, $(SO_3K)_2CH\cdot CH:N\cdot C_{10}H_7 + 2H_2O$, farblose, an der Luft rot oder violett werdende Krystalle. — Salze der Propanon-1,3,3-trisulfonsäure: Pb-Salz, $[C_3H_3O(SO_3)_3]_2Pb_3 + H_2O$, gelbliche Schuppen, ll. in W. — Ag-Salz, ll. in W. — Cu-Salz, bläulich-weifs, ll. in W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 7—14. 5/1.) HESSE.

Paul C. Freer, *Über halogensubstituierte aliphatische Säuren.* Da man offenbar aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit, der Geschwindigkeit der Esterbildung und der Verseifung eine genaue Vorstellung über den Einfluſs der substituierenden Halogenatome und deren Stellung zum Carboxyl erhalten muſs, so hat Vf. einige α-, β-, γ- u. δ-halogensubstituierte SS. in reinem Zustande darstellen u. deren Leitfähigkeit, soweit diese nicht schon bekannt war, sowie die Geschwindigkeit der Esterbildung bestimmen lassen. Die in den folgenden Arbeiten (s. folgende Reff.) mitgeteilten Ergebnisse bestätigen es, dafs der Einfluſs des Halogens auf das Carboxyl sich in zwei Faktoren teilt, von denen der eine durch die Kohlenstoffkette wirkt —

mit zunehmender Entfernung vom Carboxyl nimmt er ab —, während der andere Faktor durch den Raum wirkt und in der aufserordentlichen Geschwindigkeit der Hydrolysierung des γ-ständigen Halogenatoms zum Ausdruck kommt. Bei den δ-Chlor-, Brom- u. Jodvaleriansäuren tritt die elektrische Leitfähigkeit wieder gegen diejenige der γ-SS. zurück, so dafs hier ebenfalls der Einflufs durch die Kette bei weiterer Entfernung des Halogens vom Carboxyl bemerkbar wird. Die δ-SS. hydrolysieren sich aber viel langsamer, als die γ-SS., so dafs bei ihnen der Einflufs durch den Raum weit weniger zu bemerken ist. Das Carboxyl ist demnach der γ-Stellung stereochemisch weit näher als der δ-Stellung.

Die B. der Laktone aus den halogensubstituierten SS. durch direkte Halogenwasserstoffabspaltung beim Erhitzen steht mit dem angegebenen Verhalten bei der Hydrolysierung im Einklange. Während γ-halogensubstituierte Buttersäuren bei genügend hohem Erhitzen glatt Halogenwasserstoff abspalten, findet bei den β-Halogenvaleriansäuren Polymerisation mit sehr zurücktretender Laktonbildung statt.

Vf. bespricht sodann den Einflufs, den die Einführung von Radikalen auf die B. von Laktonen bei γ-halogensubstituierten SS. hat, u. äufsert schliefslich die Vermutung, dafs alle β-halogensubstituierten SS. mit schweren substituierenden Gruppen β-Laktone geben werden, zwar weniger glatt als die γ-SS., aber um so leichter, je schwerer die substituierende Gruppe ist; ebenso würden bei Einführung genügend schwerer Radikale auch ε-Laktone leicht zugänglich werden. (LIEBIG's Ann. **319**. 345—57. 9/1. 1902. [16/8. 1901]. Michigan. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) HELLE.

A. M. Cloves, *Die Darstellung der halogensubstituierten Buttersäuren und der δ-halogensubstituierten Valeriansäuren.* Da sich die Einw. von Chlor bei der Buttersäure nicht ausschliefslich auf das α-Wasserstoffatom beschränkt, so stellt man *α-Chlorbuttersäure* vorteilhafter durch Chlorierung von Äthylmalonsäureester (bis zur theoretischen Gewichtszunahme), Verseifung des Äthylchlormalonsäureesters bei sehr niederer Temperatur und Abspaltung von CO_2 aus der Äthylchlormalonsäure, grofse, wasserhelle Prismen (aus Bzl.), F. 102—103° (bei 100° geringe Zers.), dar. Wasserhelle, stark lichtbrechende Fl., Kp_{15}. 101,25°. — *β-Chlorbuttersäure.* B. durch Addition von HCl an reine Crotonsäure. Dabei bildet sich nur β-S.; wenn α-S. entsteht, so kann ihre Menge nur verschwindend klein sein. Weifse Krystalle (aus Ä.), die bei 16—16,5° zu einer farblosen Fl., Kp_{15}. 98,5—99,5°, schmelzen. — *γ-Chlorbuttersäure.* Man führt das durch Einw. von KCN auf Trimethylenchlorbromid entstehende unreine γ-Chlorbutyronitril (Kp. 188—202°) durch Erhitzen mit konz. HCl in die zugehörigen SS. über u. stellt daraus γ-Butyrolakton dar; durch Anlagerung von trockner HCl erhält man reine γ-Chlorbuttersäure. Krystalle (aus PAe. + Ä.), F. 16°, Kp. 115—115,5° unter sehr geringer Zers. — *γ-Brom-* und *γ-Jodbuttersäure* entstehen in gleicher Weise durch Addition von trocknem HBr u. HJ an γ-Butyrolakton; die Eigenschaften dieser SS. stimmen völlig mit den von HENRY (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **46**. 65) angegebenen überein.

Die δ-Halogenvaleriansäuren lassen sich bequem aus *δ-Jodvaleriansäure* gewinnen, und diese erhält man aus δ-Phenoxyvaleriansäure durch mehrstündiges Erhitzen mit HJ (D. 1,7) auf 125—130°; farblose Prismen (aus Lg.), F. 56—57°. Wird die δ-Jodsäure in konz. HCl suspendiert u. dann mit frisch gefälltem AgCl erhitzt, so wird das Jod durch Chlor ersetzt, und es bildet sich *δ-Chlorvaleriansäure*, die bei sehr niederer Temperatur aus einem Gemisch von Ä. und PAe. krystallisiert, bei 18° schm. u. sich selbst bei 12 mm Druck nicht ohne Zers. (Kp. 141—149°) destillieren läfst. Bei raschem Erhitzen über freier Flamme u. unter gewöhnlichem Druck enthält der zwischen 230° u. 240° übergehende Teil eine gewisse Menge *δ-Valerolakton.* In besserer Ausbeute bildet sich dies, wenn man reine δ-Jodvaleriansäure in absolut alkoh. Lsg. mit einer Lsg. von Na in A. im Wasserbade erwärmt u. die nicht kry-

stallisierende δ-Oxyvaleriansäure der Dest. unterwirft; Kp. 218—220°. In seinen Eigenschaften ist das Lakton dem γ-Butyrolakton ähnlich.

Wird δ-Phenoxyvaleriansäure mit konz. HBr im geschlossenen Rohr erhitzt, so ist die Umsetzung bei weitem nicht so glatt, wie bei der Darst. der δ-Jodsäure, selbst wenn die Temperatur nicht über 145° steigt. Aus dem Reaktionsprod. läfst sich nach Entfernung von Phenol und W. durch Veresterung des Rückstandes und Verseifung des durch Dest. gereinigten Esters *δ-Bromvaleriansäure*, monokline Prismen (aus PAe.), F. 39—40°, erhalten. Die S. ist in jeder Hinsicht identisch mit der durch Addition von HBr an δ-Valerolakton bereiteten δ-Bromsäure; auch durch Kochen von δ-Jodvaleriansäure mit AgBr u. HBr läfst sie sich darstellen. (LIEBIG's Ann. **319**. 357—68. 9/1. 1902. [16/8. 1901]. Michigan. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.)

HELLE.

D. M. Lichty, *Die Geschwindigkeit der Esterbildung und die elektrische Leitfähigkeit der α-, β-, γ- und δ-Halogenfettsäuren.* 1. Geschwindigkeit der Esterbildung. Die Methode der Unters. war dieselbe, welche Vf. früher bei der Veresterung der Chloressigsäuren anwandte (Amer. Chem. J. **18**. 590; C. **96**. II. 470); auch diesmal kamen molekulare Mengen von jeder S. zur Anwendung. Untersucht wurden die *Monobromessigsäure* (F. 49,4°), die *α-* ($Kp_{12,5}$. 82,5°) und *β-Chlorpropionsäure* (letztere, nach den Angaben DE BARR's dargestellt, konnte nicht über den F. 40° gebracht werden), *α-Brompropionsäure* (Kp_{25}. 111,5°), *α-*, *β-* (Kp_{17}. 108,5 bis 109,5°) und *γ-Chlorbuttersäure*, *α-Brombuttersäure* (Kp_{15}. 108—110°) und *δ-Chlorvaleriansäure*.

Aus den Bestimmungen ergiebt sich, dafs die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung vermindert wird 1. bei gleicher Stellung des Substituenten durch zunehmendes Atomgewicht des Halogens, 2. durch Entfernung des Halogens vom Carboxyl, und 3. durch steigendes Mol.-Gew. der S. Diese Unterschiede verschwinden jedoch mit der Dauer der Einw., so dafs die Grenzwerte, falls keine Zers. eintritt, ungefähr gleich sind. In den meisten Fällen treten aber Halogenionen schon auf, ehe der Grenzwert erreicht ist, so dafs diese Zahlen bei Annahme einer einfachen umkehrbaren Rk. nicht zur Berechnung der Affinitätskonstante herangezogen werden können.

Bei den γ-substituierten SS. findet die Zers. unter B. von Halogenwasserstoff so schnell statt, dafs keine vergleichbaren Messungen unternommen werden konnten. Der katalytische Einfluſs der gebildeten HCl tritt z. B. bei der γ-Chlorbuttersäure schon nach wenigen Minuten so stark hervor, dafs in der ersten Viertelstunde 82% esterifiziert werden, und in 2 Stdn. ist schon der Grenzwert der anderen SS. erreicht. Diese hohe Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung ist aber nicht der Stärke der S. selbst zuzuschreiben, denn die Leitfähigkeit der γ-Säure in der ersten Minute steht hinter derjenigen der β-Säure zurück, so dafs das γ-ständige Chloratom einen geringeren Einfluſs ausübt als das β-ständige.

Was für die γ-substituierten SS. gilt, gilt, wiewohl in geringerem Maſse, auch für die δ-Verbb. Alle zers. sich unter Halogenwasserstoffabspaltung bei 80°, so dafs die Ergebnisse der Esterifikation nicht mit denjenigen der α- und β-Säuren zu vergleichen sind. Nur die δ-Chlorvaleriansäure zers. sich mit W. nicht merklich bei 25°, so dafs an ihr die Geschwindigkeit der Esterbildung studiert werden konnte. Der Gang der Veresterung ist langsamer als bei γ-Chlorbuttersäure und erreicht nach 4 Stdn. noch nicht 60%, so dafs die Zers. unter HCl-Abspaltung bei der δ-Säure weit langsamer als bei der γ-Chlorbuttersäure erfolgt. Das gleiche ergiebt sich auch aus der elektrischen Leitfähigkeit.

2. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°. Aus den Messungen an α- und β-halogensubstituierten SS.: *Monochloressigsäure* ($100\,k = 0{,}1550$), *α-* ($100\,k = 0{,}1465$) und *β-* ($100\,k = 0{,}0086$; offenbar etwas zu klein) *Chlorpropionsäure*, *α-* ($100\,k = 0{,}1390$) und *β-* ($100\,k = 0{,}0089$) *Chlorbuttersäure* ergiebt sich, dafs die Affinitäts-

konstante beim Übergang des Halogenatoms von der α- zur β-Stellung bedeutend fällt. Die Konstante der α-Säuren fällt mit zunehmendem Mol.-Gew. Danach zu urteilen, sollte β-Chlorpropionsäure eine etwas gröfsere Affinitätskonstante aufweisen als β-Chlorbuttersäure, während sie in Wirklichkeit etwas kleiner gefunden wurde; die S. soll daher, da sie sich bei der Esterifikation normal verhielt, wieder untersucht werden.

Die γ-Halogenbuttersäuren hydrolysieren sich so rasch, dafs die gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nicht angewendet werden konnten; deshalb wurde die betreffende S. in einer weithalsigen, durch Glasstopfen verschlossenen Flasche mit reinem W. bei 25° versetzt und sofort stark geschüttelt, so dafs alsbald Lsg. eintrat. Die Messungszelle wurde dann sofort gefüllt und die Messungen durch kleine Zeitintervalle vom Anfang der Lsg. an gerechnet unternommen. Die Ergebnisse wurden dann als Kurven gezeichnet und aus diesen Kurven die Anfangsleitfähigkeit für Lsgg. von gegebener Verd. und daraus die relative Leitfähigkeit dieser SS. bestimmt.

Gemessen wurden *γ-Chlor-, Brom-* und *Jodbuttersäure*, sowie *δ-Chlor-, Brom-* und *Jodvaleriansäure*. Die Anfangsleitungen der δ-Valeriansäuren sind, verglichen mit denen der γ-Buttersäuren, folgende:

v	γ-Buttersäuren			δ-Valeriansäuren		
	Chlor	Brom	Jod	Chlor	Brom	Jod
32	11,5	10,9	10,2	9,54	—	—
64	16,2	15,1	14,0	13,46	13,0	12,3

Ein Vergleich der Affinitätskonstanten für α-, β-, γ- u. δ-Säuren ergiebt Folgendes:

α-Chlorbuttersäure . .	$100\,k = 0{,}1390$	γ-Chlorbuttersäure .	$100\,k = 0{,}0030$ (?)
β-Chlorbuttersäure . .	$100\,k = 0{,}0089$	δ-Chlorvaleriansäure .	$100\,k = 0{,}0020$

Die Affinitätskonstante fällt somit regelmäfsig mit wachsender Entfernung durch die Kette des Halogens vom Carboxyl. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse der γ-Säure ist also dem unmittelbaren Einfluſs durch den Raum zuzuschreiben; dieser Einfluſs vermindert sich bei den δ-Säuren.

Die gebromten SS. zeigen im Vergleich mit den gechlorten eine geringere molekulare Leitfähigkeit, und ebenso verhalten sich die jodierten SS. zu den gebromten. Bemerkenswert ist, dafs sich die bromsubstituierten SS. viel rascher hydrolysieren als die Chlor- oder Jodverbb. (Liebig's Ann. **319**. 369—90. 9/1. 1902. [16/8. 1901.] Michigan. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.) Helle.

G. H. Coops, *Über die Einwirkung des Äthyltrioxymethylenchlorids auf Natriummalonsäureäthylester*. Bei der Einw. von HCl auf Formaldehyd entsteht, neben chlorfreien Substanzen, das Äthyltrioxymethylenchlorid, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$. Vf. bringt dieses Gemenge mit Natriummalonsäureester zusammen, wobei nur eine mäfsige Rk. eintritt. Das Reaktionsprod. wird mit KOH verseift u. liefert so eine Säure, welche Vf. für *β-Isoäpfelsäure*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, hält, und deren Bleisalz, $C_4H_4O_5Pb$, und Calciumsalz, $C_4H_4O_5Ca$, er analysiert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 430—34. 16/1. 1902. [Nov. 1901.] Bergen op Zoom.) Fromm.

W. Sernow, *Synthese der Dimethylbernsteinsäure unter der Einwirkung des Lichtes*. Es sind einige Rkk. bekannt, bei welchen das Licht eine Synthese bewirkt. So auch in folgendem Falle: Schüttelt man eine alkoh. Lsg. von 20 g α-Jodpropionsäureester mit 30 g Hg unter Belichtung mit direktem Sonnenlicht, so ist im Sommer

in einigen Tagen die Rk. vollendet. Man erhält *Dimethylbernsteinsäureester* (Formel I.), Kp. 219—220°, D^0_0. 1,0237, D^{18}_0. 1,0071. Augenscheinlich erfolgt die Rk. nach der Gleichung:

$$2\,CH_3\cdot CHJ\cdot CO_2C_2H_5 = \text{I. } \begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3\cdot CH\cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix} + J_2.$$

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 14—16. 5/1. Moskau. Lab. v. ZELINSKY.) HESSE.

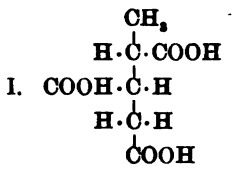
William A. Bone und **Charles H. G. Sprankling**, *Die Bromierung der Trimethylbernsteinsäure und die Einwirkung von Bromtrimethylbernsteinsäureäthylester auf Natriumcyanessigsäureäthylester*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 180.) *Bromtrimethylbernsteinsäureanhydrid*, $C_7H_9O_3Br$, ist unl. in W. u. k. verd. Sodalsg. Bei Einw. von A. u. Natriumäthylat entsteht nur *Bromtrimethylbernsteinsäuremonoäthylester*, $C_9H_{13}O_4Br$, welcher nicht rein erhalten wurde, da er sich bei der Dest. zers. — *Methylendimethylbernsteinsäure*, $C_7H_{10}O_4$, entfärbt in wss. Lsg. leicht $KMnO_4$ und absorbiert leicht Brom in der Kälte. Ca-Salz ist unl. und entsteht beim Kochen der Lsg. des NH_4-Salzes mit $CaCl_2$. Ihr *Äthylester* absorbiert leicht Br, und bei der Hydrolyse des entstehenden Prod. wird eine weiße krystallinische *Dibromsäure*, $C_7H_{10}O_4Br_2$, vom F. 178—179° erhalten. Ebenso leicht absorbiert der Ester HBr unter B. eines flüssigen Diäthylesters einer Bromsäure der Zus. $C_{11}H_{19}O_4Br$. Ob diese Verb. Bromtrimethylbernsteinsäureäthylester, $(CH_3)_2C(COOC_2H_5)\cdot C(CH_3)Br\cdot COOC_2H_5$, oder den isomeren α-Methyl-δ-brombutan-β-γ-dicarbonsäureäthylester, $(CH_3)_2C(COOC_2H_5)\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot CH_2Br$, darstellt, kann zur Zeit mit Sicherheit nicht entschieden werden. — *α-α-Dimethylbutan-α-β-δ-tricarbonsäure*, $(CH_3)_2C(COOH)\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, liefert beim Schmelzen mit KOH Essigsäure und Trimethylbernsteinsäure. Ihr *Cyanester*, $(CH_3)_2C(COOC_2H_5)\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot COOC_2H_5$, besitzt Kp_{40}. 230—240°. (J. Chem. Soc. London **81**. 50—58. 4/1. Manchester. The Owens College.) FAHRENHORST.

William A. Bone und **Charles H. G. Sprankling**, *Die Synthese von Alkyltricarballylsäuren*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 110.) I. Darstellung von Cyanotricarballylsäureäthylestern aus Cyanobernsteinsäureestern. *Cyanotricarballylsäureäthylester*, $C_{13}H_{19}O_6N$, aus Cyanobernsteinsäureester und Bromessigsäureester. Durchsichtige, prismatische Krystalle, F. 40—41°, Kp_{22}. 206—212°. — *α-Methylcyanotricarballylsäureäthylester*, $C_{14}H_{21}O_6N = CH_3\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot C(CN)(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, aus dem Na-Derivat des β-Methylcyanobernsteinsäureesters und Bromessigsäureester oder dem Na-Derivat des Cyanobernsteinsäureesters und α-Brompropionsäureester. Öl, Kp_{22}. 202—204°, D^0_4. 1,1329, Brechungsindex μ_{Na} 1,4461. — *α-γ-Dimethylcyanotricarballylsäureäthylester*, $C_{15}H_{23}O_6N = CH_3\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot C(CN)(COOC_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot COOC_2H_5$, aus β-Methylcyanobernsteinsäure- und α-Brompropionsäureester. Öl, Kp_{20}. 208—210°, D^0_4. 1,1215, Brechungsindex μ_{Na} 1,4484. — *α-α-Dimethylcyanotricarballylsäureäthylester*, $C_{15}H_{23}O_6N = (CH_3)_2\cdot C(COOC_2H_5)\cdot C(CN)(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, aus β-β-Dimethylnatriumcyanbernsteinsäureäthylester und Bromessigsäureester. Öl, Kp_{17}. 202—204°, D^0_4. 1,1353, Brechungsindex μ_{Na} 1,4503. — *α-γ-Diisopropylcyanotricarballylsäureäthylester*, $C_{19}H_{31}O_6N$, aus β-Isopropylnatriumcyanbernsteinsäureäthylester u. α-Bromisovaleriansäureester. Öl, Kp_{16}. 208—212°, D^0_4. 1,075, Brechungsindex μ_{Na} 1,4595. Mit Ausnahme dieser zuletzt beschriebenen Verb. lassen sich alle dargestellten Cyantricarballylsäureester durch 10—20-stündiges Kochen mit konzentrierter HCl leicht hydrolysieren.

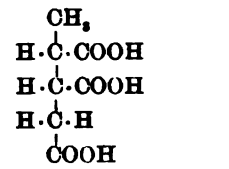
II. Tricarballylsäuren, ihre Anhydrosäuren und Monomethylester. *Tricarballylsäure*. Das Ca-Salz, wie die der übrigen beschriebenen SS., ist ll. in k. W., fällt aber beim Kochen der Lsg. aus. Beim Abkühlen löst es sich wieder, wird

aber bei mehrmaliger Wiederholung weniger l. in k. W. Dieses Verhalten kann zur Trennung von Bernsteinsäuren dienen, deren Ca-Salze sich, einmal aus h. Lsg. der Ammoniumsalze gefällt, beim Abkühlen nicht wieder lösen. — *Anhydrosäure*, Kp_{45}. 215—225°. — *Tricarballylsäuretrimethylester*, $C_9H_{14}O_6$, Kp_{45}. 205—208°, D_4°. 1,1381, Brechungsindex μ_{Na} 1,4398. — *Monomethylester*, $CH_2(COOH)\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot(COOCH_3)$, flüssig. Ag-Salz, $Ag_2\cdot C_7H_8O_6$. — *Monomethylester*, $CH_2(COOH)\cdot CH\cdot(COOCH_3)\cdot CH_2(COOH)$, farbloses Öl. Ag-Salz, $Ag_3C_7H_8O_6$.

α-Methyltricarballylsäure, $CH_3\cdot CH(COOH)\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, existiert, wie schon AUWERS, VON MEYENBERG u. KÖBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 307. 2887; C. **91**. I. 496; **92**. I. 12) zeigten, in zwei stereoisomeren Formen. Beide Modifikationen wurden bei der Hydrolyse des α-Methylcyanotricarballylsäureäthylesters erhalten. Die cis-Säure (II.) schm. bei 134—135°, die trans-Säure (I.) bei 179°.



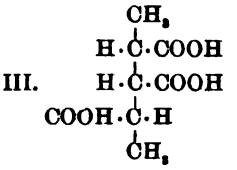
I.



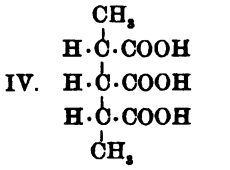
II.

Jede S. liefert beim Auflösen in Acetylchlorid ihre eigene Anhydrosäure. Diese Anhydrosäuren sind flüssig, die trans-Form geht beim längeren Erhitzen mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid vollständig in die cis-Form über. Bei der Methylierung der cis-Säure auf verschiedenen Wegen wurde immer nur ein Monomethylester erhalten, dessen Konstitution noch zweifelhaft ist.

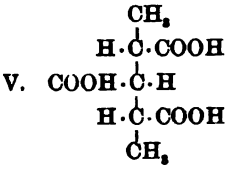
Von der *α-γ-Dimethyltricarballylsäure*, $CH_3\cdot CH(COOH)\cdot CH(COOH)\cdot CH(CH_3)\cdot COOH$, hatte ZELINSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 333. 616; C. **96**. I. 691. 905) drei inaktive stereoisomere Modifikationen erhalten. Bei der Hydrolyse des α-γ-Dimethylcyanotricarballylsäureäthylesters mit H_2SO_4 konnten Vff. ebenfalls die drei Formen darstellen, während bei Anwendung von HCl nur zwei Modifikationen vom F. 206—207° und 174° erhalten wurden. Die dritte Form schm. bei 143°. Die S. vom F. 206—207° geht beim Kochen mit Acetanhydrid unter Druck in die S. vom F. 174°, letztere beim Erhitzen mit konz. HCl auf 210° wieder in die erstere über. Die dritte S. vom F. 143° verwandelt sich beim Erwärmen mit konz. HCl quantitativ in die S. vom F. 174° um. Jede der drei SS. liefert eine besondere Anhydrosäure. Die S. vom F. 206—207° stellt jedenfalls die racemische oder trans-Form (III.) dar, während die beiden anderen SS. die Mesoformen repräsentieren, welche als cis_1- u. cis_2-Formen (IV. u. V.) unterschieden werden können. Welche Formel jeder der beiden SS. zukommt, kann noch nicht entschieden werden.



III.



IV.



V.

α-α-Dimethyltricarballylsäuretrimethylester, $C_{11}H_{16}O_6 = (CH_3)_2\cdot C(COOCH_3)\cdot CH(COOCH_3)\cdot CH_2\cdot COOCH_3$, dickes Öl, Kp_{22}. 170—174°, D_4°. 1,1403, Brechungsindex μ_{Na} 1,4417.

III. Tricarballylsäuren aus Brombernsteinsäureäthylestern. Aus Monobrommethylbernsteinsäureäthylester, dargestellt durch Bromierung von Monomethylbernsteinsäure nach der Methode von HELL-VOLHARD-ZELINSKY, wurde durch Kondensation mit Natriumcyanessigsäureäthylester nur α-Methyltricarballylsäure er-

halten. Daraus folgt, dafs der Monobrommethylbernsteinsäureester die Konstitution $CH_3 \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$ besitzen mufs. — Aus *Monobrom-as.-dimethylbernsteinsäureäthylester*, $C_{10}H_{17}O_4Br$, Kp_{19}. 159—164°, und Natriumcyanessigsäureester wurde α-α-Dimethyltricarballylsäure erhalten.

Die Unters. wird fortgesetzt u. auf die Tri- u. Tetramethyltricarballylsäuren ausgedehnt. (J. Chem. Soc. London **81**. 29—50. 4/1. Manchester. The Owens College.) FAHRENHORST.

B. Tollens, *Nachtrag zu der Abhandlung von Yoder und Tollens: Über Dehydroschleimsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3446; C. **1901**. I. 1202.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 98. — C. **1902**. I. 112.) STELZNER.

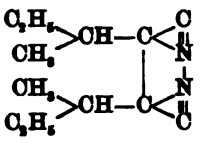
M. Z. Jovitchitch, *Zu den Synthesen der Acetessigesterderivate*. Vf. hat versucht, bei einer Reihe von Rkk., denen Acetessigester als Ausgangsmaterial zu Grunde liegt, einfache und glatte Methoden zu finden und gleichzeitig möglichst gute Ausbeuten zu erzielen. Er hat von diesem Gesichtspunkte aus den Acetessigester über den Nitrosoester, die Essigesternitrolsäure, den Chloroximidoessigester und Phenylisonitrosoglykokollester in Phenylazdioxdiazincarbonsäureester verwandelt bei einer Ausbeute von 60%.

Isonitrosoacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot CO_2C_2H_5$. Die Darst. dieses von V. MEYER zuerst aufgefundenen Körpers hat Vf. in der Weise abgeändert, dafs er Acetessigester in Schwefelsäure löste u. unter Wasserkühlung 1 Mol. Nitrit zusetzte. Man kann auf diese Weise in ca. 15 Min. 50 g Ester in die Nitrosoverb. (60 g) überführen; auch Malonsäureester läfst sich auf diese Weise in die Nitrosoverb. verwandeln. Arbeitet man dagegen in salpetersaurer Lsg., so erhält man *Essigesternitrolsäure*, $NO_2 \cdot C(:NOH) \cdot CO_2C_2H_5$. Vf. giebt für deren Darst. folgende Vorschrift: Man löst Acetessigester in Salpetersäure (D. 1,15 oder 1,35—1,38), trägt Nitrit bis zum Auftreten roter Dämpfe ein und erhöht sodann die Temperatur auf 30°, die jedoch nicht über 45° steigen darf. Auf diese Weise gelingt es, die bei über 45° ausschliefslich erfolgende B. von Azidioxazincarbonsäureester (Hyperoxyd des Diisonitrosobernsteinsäureesters), $(C_2H_5.CO_2.C:N.O-)_2$, auf ein Minimum zu reduzieren. Diese Thatsache bringt den Vf. zur Ansicht, dafs bei der B. dieses Esters durch Einw. von rauchender HNO_3 auf Acetessigester zuerst Essigesternitrolsäure intermediär entsteht. Aufserdem spreche der leichte Übergang der Nitrolsäure in das Hyperoxyd durch gelindes Erwärmen, ja sogar durch bloſses Stehen sehr zu gunsten dieser Ansicht. Die Nitrolsäure ist ll. in Eg., jedoch schwer aus ihm krystallisierbar. Ausbeute 85—95%. — *Chlorimidoessigsäureester*, $Cl \cdot C(:NOH) \cdot CO_2C_2H_5$. Man löst Isonitrosoacetessigester (1 Mol.) in HNO_3 (D. 1,35—1,38) (2 Mol.) u. setzt HCl (1,2) (2 Mol.) hinzu. Die Temperatur soll 25° nicht übersteigen. Nach 25 Min. ist die Rk. beendet; man gieſst in Wasser und gewinnt durch Ausäthern etc. die S. Verluste können entstehen durch Einw. von Cl auf den noch unveränderten Isonitrosoester, durch Umlagerung der im status nascendi sich befindenden Nitrolsäure in Azidioxazincarbonsäureester und durch Zers. des schon gebildeten Chloresters durch Wasser. — *Phenylisonitrosoglykokollester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(NOH) \cdot CO_2C_2H_5$. Die Darst. desselben erfolgt im wesentlichen nach den Angaben Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2428. Neu empfiehlt Vf. den Zusatz einiger Tropfen HCl zu der aus gleichen Molekülen von Chloroximester und Anilin erstarrenden Masse. Ausbeute 90%.

Phenylazdioxdiazincarbonsäureester, $C_6H_5 \cdot \overline{N \cdot N \cdot O \cdot O \cdot N} \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$. Die Darst. dieser Verb. erfolgt in 80%iger Ausbeute, wenn man die Agenzien in umgekehrter Reihenfolge als nach der bisherigen Methode zusetzt. Man setzt zur äther. Lsg. des Phenylisonitrosoglykokollesters verd. H_2SO_4, fügt, ohne zu kühlen, Nitrit zu und isoliert nach 34—40 Min. die ausgeschiedenen Krystalle. — Unl. in W. 100 Tle. Ä. l.

0,221 g, 100 Tle. A. nur 0,154 g. Sd. A. löst 2,09—2,1 g. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 151—57. 18/1. 1902. [25/11. 1901.] Belgrad. Auszug aus der Mitteilung der Kgl. serb. Akad. der Wissenschaften.) HÖNIGSBERGER.

A. Étard u. **A. Vila**, *Synthese eines isomeren Leucins.* Geht man zur Darst. des für die Leucinsynthese nötigen Valerals von BÉMONT's Amylalkohol (vgl. S. 298) aus, so erhält man ein bei 91—92° C. sd. *Valeral* von der Konstitution des *Äthylmethylacetaldehyds*, $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CHO$. Bei 24-stünd. Stehen dieses Valeraldehyds mit Ammoniak (D. 0,95) bildet sich der entsprechende Aldehydammoniak, $C_5H_{10}O\cdot NH_3 + 8H_2O$. Rautenförmige Krystalle. Diese Krystalle verflüssigen sich bei Zusatz von wasserfreier Blausäure zu einem Öl, welches unter 30—40 mm Druck bei 115—120° siedet u. nicht als das Nitril einer α-Aminocapronsäure, sondern als eine *Verbindung* $C_{12}H_{18}N_2$ von nebenstehender Konstitution zu betrachten ist. Diese Verb. addiert 1 Mol. Brom (in chloroformiger Lsg.) u. hat basische Eigenschaften. Sie bildet ein in Nadeln krystallisierendes Sulfat. Dies letztere liefert bei der Hydrolyse mittels H_2SO_4 ein *Leucin*, $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$, welches im Aussehen dem natürlichen Leucin ähnlich ist, sich aber von letzterem durch seinen sehr intensiven und nachhaltigen süßen Geschmack und durch größere Löslichkeit (5,8 Teile in 100 Teilen W. bei 15° C. unterscheidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 122—24. 13/1.) BURIAN.



P. Petit, *Über die Inversion der Saccharose.* Die bei der Inversion der Saccharose entwickelte Wärmemenge kann aus der Verbrennungs- und Lösungswärme berechnet werden. Vf. hat versucht, diese Wärme unter Anwendung von H_2SO_4 bei ca. 60° in einem geschlossenen, geeignet vorgerichteten Kalorimeter direkt zu bestimmen. Es ergab sich, daß die durch Inversion eines Grammmoleküls Saccharose, welches in 140 Mol. H_2O gel. war, entwickelte Wärmemenge bei 58,5° 2,639 Cal. u. bei 63° 2,675 Cal. betrug. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 111—12. [13/1.*].) HESSE.

Marcel Delépine, *Darstellung und Eigenschaften der Imidodithiocarbonsäureester.* Diese Ester (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1416; C. **1901**. II. 180) werden durch Lösen von 2 Mol. eines primären Amins in absol. A., allmähliches Zusetzen von 1 Mol. CS_2 unter Abkühlen und Hinzufügen von 2 Mol. eines Arryl- oder Alkyljodids dargestellt. Die mit 4—5 Vol. W. verd. Lsg. wird 2—3 mal mit $^1/_{10}$ Vol. Ä. zur Entfernung des überschüssigen CS_2 und neutraler Prodd. (s. untenstehende Gleichungen) etc. ausgeschüttelt u. die wss.-alkoh. Lsg. mit NaOH versetzt, wodurch der entstandene Imidodithiokohlensäureester ausgefällt wird. Durch Ausäthern wird der Ester gewonnen und die mit $CaCl_2$ oder KOH getrocknete Ätherlsg. destilliert. In den folgenden Gleichungen sind die bei der Darst. stattfindenden Rkk. ausgedrückt:

$$R\cdot NH\cdot CS\cdot SNH_2R + 2R'J = R\cdot N:C(SR')_2 + 2RNH_2J;$$
$$R\cdot NH\cdot CS\cdot SNH_2R + R'J = R\cdot NH\cdot CS\cdot SR' + RNH_2J;$$
$$R\cdot NH\cdot CS\cdot SR' = R\cdot N:C:S + HS\cdot R';$$
$$HSR' + 2R'J = (R')_2SJ + HJ.$$

Die Imidodithiokohlensäureester sind farblose oder gelb gefärbte Fll., von starkem, eigentümlichem Geruche, lichtbrechend. Die Kpp. steigen mit Erhöhung des Mol.-Gew., die D.D. sinken. Der Ersatz von $(SCH_3)_2$ durch $(SC_2H_5)_2$ erhöht den Kp. um ca. 20°. Der Ausdehnungskoeffizient beträgt zwischen 0 und 20° ca. 0,00085.

Methylimidodithiokohlensäuremethylester, $C_4H_9NS_2$ = $CH_3N:C(SCH_3)_2$, Kp. 192°, D^0_4. 1,138 27. $PtCl_4$-Salz, F. 180°. — *Äthylimidodithiokohlensäuremethylester*, $C_5H_{11}NS_2$ = $C_2H_5\cdot N:C(SCH_3)_2$, Kp. 201°, D^0_4. 1,084 77. $PtCl_4$-Salz, F. 150°. — *Methylimidodithiokohlensäureäthylester*, $C_5H_{11}NS_2$ = $CH_3N:C(SC_2H_5)_2$, Kp. 215°, D^0_4. 1,0594. $PtCl_4$-Salz, F. 161°. — *n-Propylimidodithiokohlensäuremethylester*, $C_6H_{13}NS_2$ = $C_3H_7N:C(SCH_3)_2$, Kp. 219°, D^0_4. 1,0597. $PtCl_4$-Salz, F. 151°. — *Allylimidodithiokohlensäuremethylester*, $C_6H_{11}NS_2$ = $C_3H_5N:C(SCH_3)_2$, Kp. 220—222°, D^0_4. 1,10093. $PtCl_4$-Salz, F. 145°. — *Äthylimidodithiokohlensäureäthylester*, $C_7H_{15}NS_2$ = $C_2H_5N:C(SC_2H_5)_2$, Kp. 223—224°, D^0_4. 1,029 05. $PtCl_4$-Salz, F. 133°. — *Isobutylimidodithiokohlensäuremethylester*, $C_7H_{15}NS_2$ = $C_4H_9N:C(SCH_3)_2$, Kp. 225°, D^0_4. 1,0262. $PtCl_4$-Salz, F. 132°. — *Isoamylimidodithiokohlensäuremethylester*, $C_8H_{17}NS_2$ = $C_5H_{11}N:C(SCH_3)_2$, Kp. 242—245°, D^0_4. 1,0137. $PtCl_4$-Salz, F. 146°. — *Isoamylimidodithiokohlensäureäthylester*, $C_{10}H_{21}NS_2$ = $C_5H_{11}N:C(SC_2H_5)_2$, Kp. 260°, D^0_4. 0,979 06. $PtCl_4$-Salz, F. 123°. — *Benzylimidodithiokohlensäuremethylester*, $C_{10}H_{13}NS_2$ = $C_7H_7N:C(SCH_3)_2$, Kp_{30}. 210—220°, D^0_4. 1,1610 (?), $PtCl_4$-Salz, F. 165°.

Die Imidodithiokohlensäureester sind schwache Basen, l. in SS., ohne Einw. auf Lackmus u. Phenolphtalein. Gegen Helianthin verhalten sie sich einsäurig. — Die thermochemische Unters. des Methylimidodithiokohlensäureesterjodhydrats, $C_4H_9NS_2\cdot HJ$, ergab folgende Resultate:

$C_4H_9NS_2HJ$ (gel.) + KOH (gel.) = $C_4H_9NS_2$ (gel.) + KJ (gel.) . .	+ 4,5 Cal.
$C_4H_9NS_2$ (flüss.) + HJ (gel.) = $C_4H_9NS_2\cdot HJ$ (gel.)	+ 9,2 Cal.
$C_4H_9NS_2$ (flüss.) + HJ (gasf.) = $C_4H_9NS_2\cdot HJ$ (kryst.)	+36,2 Cal.

Die meisten Ester bilden kryst. Pikrate, Chlormerkurate, Jodmerkurate, aber nicht alle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 108—10. [13/1.*].) HESSE.

Henry P. Stevens, *Thiocarbamidchlorhydrat*. (J. Chem. Soc. London **81**. 79 bis 81. St. THOMAS' Hospital, S. E. Chem. Lab. — C. **1902**. I. 113.) FAHRENHORST.

Adolf Jolles, *Notiz über Kreatin und Kreatinin*. Die Widerstandsfähigkeit des Glykokolls gegen $KMnO_4$ in saurer Lsg. hat der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2834; C. **1900**. II. 1101) auf die ringförmige Struktur I. dieser Verb. zurückgeführt. Dem entspricht es, daſs das ebenfalls cyklische *Kreatinin* (II.) bei der direkten Behandlung mit Bromlauge und ebenso nach kurzer Oxydation nur Spuren von Stickstoff ergiebt, während das nicht cyklische *Kreatin* (III.) hierbei etwa die Hälfte

I. $CH_2<\begin{matrix}CO\\NH_2\end{matrix}>O$ II. $HN:C<\begin{matrix}NH\text{——}CO\\N(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}$ III. $HN:C<\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3)\text{—}\end{matrix}\begin{matrix}CO\cdot OH\\CH_2\end{matrix}$

seines Gesamtstickstoffgehaltes entwickelt. Wird letztere Base mit Schwefelsäure erwärmt, so sinkt in dem Maſse, wie sie sich zu Kreatinin anhydrisiert, die Menge des durch Bromlauge abzuspaltenden Stickstoffs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 160—61. 18/1. 1902. [16/12. 1901.] Wien.) STELZNER.

K. C. Browning, *Bemerkung über den vierwertigen Sauerstoff*. Die von BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2679; C. **1901**. II. 973) erwähnte *Verb. des Äthyläthers mit Ferrocyanwasserstoffsäure* hat der Vf. (J. Chem. Soc. London **77**. 1233; C. **1900**. II. 1151) schon früher beschrieben. Er beobachtete, daſs sich die trockene S. mit Äther unter starker Wärmeentw. vereinigt, und daſs die Verb. im Vakuum erst bei 90° wieder zerfällt. — Daſs es sich hier um ein Derivat des vierwertigen Sauerstoffs handelt, hat der Vf., l. c., deshalb nicht besonders hervorgehoben, weil er nach den Arbeiten von BRÜHL, sowie COLLIE u. TICKLE die That-

sache für genügend festgestellt hielt, daſs in derartigen Substanzen das Sauerstoffatom vierwertig fungiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 93. 18/1. 1902. [17/12. 1901.].) STELZNER.

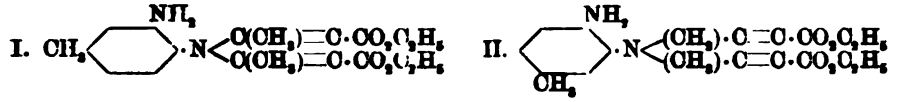
V. Grignard und **L. Tissier**, *Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf Trioxymethylen. Synthese von primären Alkoholen.* Das Trioxymethylen reagiert nur sehr langsam mit den Organomagnesiumverbb. Man operiert am besten in der Weise, daſs man zu 1 Mol. der äth. Lsg. der Organomagnesiumdoppelverbb. eine bestimmte Menge Trioxymethylen setzt und 1—2 Tage erhitzt. Durch Abdestillation eines Teiles des Ä. konzentriert man die Lsg., und kann man dann das Gemisch etwas höher erhitzen. Man darf aber die Abdestillation nicht zu weit treiben, weil sonst eine zu lebhafte Rk. eintritt. In dieser Weise konnte sowohl in der Fettreihe wie in der aromatischen Reihe in vielen Fällen mit sehr guter Ausbeute die Synthese primärer Alkohole bewirkt werden: n-Propylalkohol aus Magnesiumbromäthyl (Ausbeute 65%). *Isohexylalkohol*, aus Isoamylbromidmagnesium und Trioxymethylen, Kp_{755}. 147—148°, D^0. 0,8243. Ausbeute: 70%. — *Isohexylacetat*, amylacetatähnlich riechendes Öl, Kp_{755}. 159°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 107 bis 108. [13/1.*].) HESSE.

Julius B. Cohen u. **Henry D. Dakin**, *Mitteilung über die Reduktion des Trinitrobenzols und Trinitrotoluols mit Schwefelwasserstoff.* (J. Chem. Soc. London **81**. 26—29. 4/1. The Yorkshire College. — C. **1902**. I. 115.) FAHRENHORST.

Alberto Chilesotti, *Über die elektrolytische Reduktion der aromatischen Nitrokörper zu den entsprechenden Aminen.* (Gaz. chim. ital. **31**. II. 567—87. — C. **1901**. II. 465.) ROTH.

Br. Pawlewski. *Über die Acetylierung aromatischer Amine.* Da EIBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 657; C. **1901**. I. 1003) beim Trichloräthylidendiphenamin, $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$, und dem Benzylidenanilin, $C_6H_5 \cdot CH : NH \cdot C_6H_5$, beobachtet hat, daſs die von PAWLEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 661; C. **98**. I. 1107) zur Acetylierung von Aminen empfohlene *Thioessigsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot SH$, gelegentlich nicht nur acetylierend wirkt, sondern gleichzeitig auch die Gruppe SH anlagern kann, so hat der Vf. noch das Verh. der folgenden Amine geprüft. In allen untersuchten Fällen trat die Rk. leicht, meist unter starker Wärmeentw., ein und ergab die zugehörigen normalen Monoacetylverbb. in unschwer zu reinigender Form. — *Acet-o-toluidid*, $C_9H_{11}ON$. Dünne Nadeln aus Wasser; F. 112—115°. — *Acet-m- (oder -o?)-xylidid*, $C_{10}H_{13}ON$, aus rohem m-Xylidin erhalten; seideglänzende Nadeln aus Bzl.; F. 133 bis 134°. — *Acet-p-anisidid*, $C_9H_{11}O_2N$. Rhombische Tafeln aus Wasser, F. 130 bis 122°. — *Acet-p-phentidid*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Flache Prismen oder groſse Tafeln aus verd. A.; F. 137—138°. — *α*-Naphtylamin, das sich mit Eg. erst innerhalb 4—5 Tagen völlig umsetzt, l. sich in Thioessigsäure sehr leicht; die Mischung kühlt sich zunächst ab, erwärmt sich aber bald und scheidet *Acet-α-naphtalid*, $C_{12}H_{11}ON$, in Krystallen ab; aus feinen Nadeln zusammengesetzte Kügelchen aus A.; F. 159°. — *β*-Naphtylamin muſste mit Thioessigsäure bis zum Sieden erwärmt werden; das entstandene *Acet-β-naphtalid*, $C_{12}H_{11}ON$, krystallisierte aus A. in perlmutterglänzenden Schuppen vom F. 134—136°. — *Diacetdianisidid*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$, wurde durch schwaches Erwärmen von Dianisidin mit Thioessigsäure in Bzl. erhalten; Blättchen aus A.; F. 242—243°. — Auf gleichem Wege lieſs sich auch das *o-Acetaminophenol*, $C_8H_9O_2N$, leicht bereiten; Krystalle aus A.; F. 202—203°. — *m-Acetaminobenzoësäure*, $C_9H_9O_3N$. Nädelchen aus A.; F. (ohne Zers.) 248°. — *p-Acetaminoazobenzol*, $C_{14}H_{13}ON_2$. Goldgelbe, seideglänzende, 2—4 cm lange, in einen Punkt zusammenlaufende Nädelchen aus A., die bei 144—146° zu einer dunkelroten Fl. schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 110—13. 18/1. 1902. [Dezember 1901.] Lemberg.) STELZNER.

Carl Bülow und Georg List, *Über die relative Basizitätsdifferenz der beiden Amidogruppen substituierter Diamine. II. o-Toluylendiamin* ($CH_3 : NH_2 : NH_2$ = 1 : 3 : 4). Vor kurzem hat BÜLOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2364; C. **1900**. II. 850) gezeigt, daſs die beiden Amidogruppen des (usm.)m-Toluylendiamins ($CH_3 : NH_2 : NH_2$ = 1 : 2 : 4) in Bezug auf ihre Basizität ungleichwertig sind, daſs nämlich das zur Methylgruppe paraständige NH_2 das reaktionsfähigere ist. Die Vff. haben nun das in der Überschrift genannte Diamin untersucht und gefunden, daſs in demselben auch die zur Methylgruppe paraständige Amidogruppe stärker basisch ist, als die in Metastellung befindliche. Sie bewiesen dies durch Überführung des Diamins mit der molekularen Menge von Diacetbernsteinsäureester in das entsprechende Pyrrolderivat, die unter besonders gewählten Bedingungen ausgeführt werden konnte. Je nach der relativen Stärke der Amidogruppen waren die Verbb. I. oder II. oder beide zu erwarten.

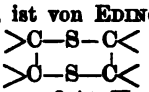


Es entstand nur ein einziges Reaktionsprod., dessen Identität mit der durch Formel I. ausgedrückten Verb. durch Überführung in den bekannten N-p-Toluyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 299), und das aus ihm entstehende Toluyldimethylpyrrol festgestellt wurde. Darnach hat sich nur die paraständige Amidogruppe, als die relativ stärkere, an der Rk. beteiligt. Aufserdem zeigt aber das o-Toluylendiamin grofse Neigung, sich mit 2 Mol. Diacetbernsteinsäureester zu dem Toluylendis-[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester] zu kondensieren.

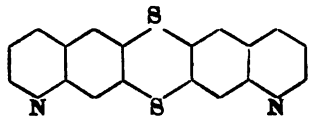
Experimenteller Teil. *o-Toluylendis-[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester]*, $C_{32}H_{38}O_8N_2$, wird erhalten durch zweistündiges Kochen von Toluylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) und Diacetbernsteinsäureester (2 Mol.) in einem Gemisch von A. und Eg., Verdünnen des Reaktionsgemisches mit W. und nochmaliges zweistündiges Kochen. Das Reaktionsprod. wird schliefslich durch Verseifen mit methylalkoholischem Kali und Zersetzen des gebildeten Kaliumsalzes in die freie Carbonsäure übergeführt. Krystalle aus verd. A. F. 272° unter Zers. Unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie entsteht auch aus dem Diamin u. Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lsg., ein Beweis, daſs auch die metaständige Amidogruppe bemerkenswerte Basizität besitzt. — Saures Ag-Salz, $C_{32}H_{36}O_8N_2Ag_2$, entsteht aus dem sauren NH_4-Salz durch $AgNO_3$-Lsg. Weifser, lichtbeständiger Nd. — Die beiden Ag-Atome sind wahrscheinlich auf beide Pyrrolreste verteilt. Die zwei freien Carboxylgruppen stehen, wie aus der Titration hervorgeht, an Acidität noch hinter derjenigen des Phenolphtaleins zurück. — *Amidotoluyl-2,5-dimethylpyrroldicarbonsäure*, $C_{15}H_{16}O_4N_2$ (I.), bildet sich in derselben Weise wie die vorher beschriebene Verb. aus Toluylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) u. Diacetbernsteinsäureester (1 Mol.). Das Reaktionsprod. wird ebenfalls durch Verseifen in die S. übergeführt. Feine Nädelchen aus verd. A. F. 205° unter Zers. Wl. in organischen Lösungsmitteln. Diazotierbar. Saures NH_4-Salz, $C_{15}H_{15}O_4N_2 \cdot NH_4$. Saures Ag-Salz, $C_{15}H_{15}O_4N_2 \cdot Ag_2$, l. in NH_3. — Bewiesen wurde die Konstitution der S. durch Überführen in die KNORR'sche *p-Toluyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure*, $C_{15}H_{15}O_4N$, entweder: 1. durch Kochen der mit gasförmigem HNO_2 diazotierten S. mit absolutem A. oder 2. nach FISCHER durch Hydrazinierung und Zers. des Hydrazins mit $CuSO_4$-Lsg., F. 249—250°. — Durch Dest. wurde sie in p-Toluyldimethylpyrrol (F. 45—46°) übergeführt. Die Vff. gedenken, in ähnlicher Weise o-Toluylendiamin (1 : 2 : 3) u. p-Toluylendiamin (1 : 2 : 5) zu untersuchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 185—92. 18/1. 1902. [30/12. 1901.] Tübingen. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

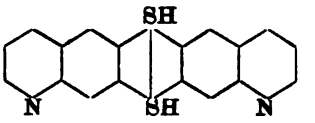
J. Mai, *Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Diazoverbindungen.* Bei der Umsetzung von Diazoverbb. mit unterphosphorigsaurem Na und Kupfervitriol nach Art der SANDMEYER'schen Rk. entstehen Substitutionsprodd. der aromatischen KW-stoffe; die freie Säure (D. 1,15) ergiebt dagegen — meist mit recht guter Ausbeute — die KW-stoffe selbst. — Als 8 g *p-Toluidin* in 20 g konzentrierter Salzsäure + 50 ccm Wasser gelöst, diazotiert wurden und die Lösung zu 40 ccm unterphosphoriger Säure hinzugegeben wurde, hatten sich nach mehrtägigem Stehen bei 0° 6 ccm eines braunen Öles abgeschieden. Dasselbe wurde durch Schütteln mit Natronlauge von etwas p-Kresol befreit und dann fraktioniert. Ausbeute an *Toluol* = 67% der Theorie. — Aus (3 g) *Anilin* wurden in ähnlicher Weise ca. 60% der theoretischen Menge an *Diphenyl* (0,5 g) u. *Benzol* (1 g) erzielt. Als die bei der Dest. des Rk.-Prod. mit Wasserdampf hinterbliebene Fl. alkalisch gemacht wurde, färbte sie sich an der Luft indigoblau, später mifsfarbig grün und auf Zusatz von SS. rot; sie scheint demnach einen indophenolartigen Farbstoff zu enthalten. — Aus diazotiertem *Benzidin* wurden mittels unterphosphoriger S. 60% der theoretischen Menge Diphenyl gewonnen. — Diazotiertes *α-Naphtylamin* wurde viel schwerer angegriffen; die Abscheidung von *Naphtalin* begann erst nach einigen Tagen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 162—63. 18/1. 1902. [Dezember 1901.] Bern.) STELZNER.

Gilbert Thomas Morgan, *Einfluſs von Substitution auf die Bildung von Diazoaminen und Aminoazoverbindungen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 185.) *Benzol-5-azo-2,4-diamino-m-xylol*, $C_{14}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H(CH_3)_2(NH_2)_2$. Chlorhydrat ist amorph u. scheidet sich in roten Fasern ab. Chloroplatinat, ziegelrotes, amorphes, unl. Salz. — *Benzol-5-azo-2,4-diacetyltoluylendiamin*, $C_{17}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$, orangefarbene Prismen. — *Benzol-5-azo-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{14}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H(CH_3)_2(NH_2)_2$, dunkelrote, rhombische Platten. Liefert mit konz. H_2SO_4 tief orangegelbe Färbung. Wird durch Kochen mit alkoh. HCl nicht zers. — *p-Toluylen-5-azo-4,6-diamino-m-xylol*, $C_{15}H_{18}N_4 = C_6H_4(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_6H(CH_3)_2(NH_2)_2$, rhombische Platten aus A. oder Bzl. — *Benzol-3-azo-5-chlor-2,4-toluylendiamin*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6HCl(CH_3)(NH_2)_2$, giebt mit konz. H_2SO_4 tief gelblichbraune Färbung. Dibenzoylderivat, $C_{27}H_{21}O_2N_4Cl = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6HCl \cdot (CH_3)(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, bräunlichgelbe Platten aus A. Acetylderivat, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6HCl(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$, bräunlichrote Prismen aus A., F. 225°. — *p-Toluol-3-azo-5-chlor-2,4-toluylendiamin*, $C_{14}H_{15}N_4Cl = C_6H_4(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_6HCl(CH_3)(NH_2)_2$, gleicht der entsprechenden Benzolverb. — *Benzol-6-azo-2-chlor-3,5-toluylendiamin*, $C_{13}H_{13}N_4Cl$, giebt mit konz. H_2SO_4 tief bräunlichrote Färbung. — *2-Diazoamino-1-chlornaphtalin*, $C_{20}H_{13}N_3Cl_2$, unl. in A., l. in alkoh. KOH mit dunkel orangeroter Farbe. Die Verb. wird am Licht schokoladenfarbig; sie zers. sich beim Erwärmen mit HCl unter Entw. von N und B. von 1-Chlor-β-naphtylamin u. harzigen Prodd. — *p-Nitrobenzol-2-diazoamino-1-chlornaphtalin*, $C_{16}H_{11}O_2N_4Cl$, löst sich in alkoh. KOH mit tiefroter Farbe. — *Diacetyl-5-chlor-2,4-toluylendiamin*, $C_6H_2(CH_3)Cl(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$, schm. über 260° und nicht bei 240°, wie früher angegeben. Kleine Prismen aus Pyridin oder Essigsäure, mikrokrystallinisches Pulver aus A. (J. Chem. Soc. London **81**. 86—100. 4/1. South Kensington, SW. Royal College of Science.) FAHRENHORST.

Albert Edinger und **John B. Ekeley**, *Über die basischen Eigenschaften des Schwefels.* In den Schwefelverbb., welche sich bei der Einw. von Chlorschwefel auf aromatische Amine, neben Chlorprodd., bilden, ist von EDINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3769; C. **1901**. I. 400) der Komplex  angenommen worden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daſs diese Basen 2 At. H mehr enthalten dürften, weil bei der Einw. von Salpetersäure Tetranitrate, von Schwefelsäure Disulfate und

von Acetylchlorid die Chlorhydrate am Schwefel acetylierter Basen entstehen. — Das *Thiochinanthren* ist deshalb nicht mehr gemäfs I. zu formulieren, sondern besitzt Formel II. — Tetranitrat, $C_{18}H_{12}N_2S_2 \cdot 4HNO_3 + 2H_2O$. — Disulfat, $C_{18}H_{12}N_2S_2 \cdot$

I. 

II. 

$2H_2SO_4$. — Dichlorhydrat der Diacetylverb., $C_{18}H_{10}N_2S_2(COCH_3)_2 \cdot 2HCl$. Die Acetylgruppe wird schon durch h. W. abgespalten. — Das *Disulfat des p-Tolulhiochinanthrens* ist wasserhaltig — $C_{20}H_{16}N_2S_2 \cdot 2H_2SO_4 + 2H_2O$ — rot, wasserfrei — $C_{20}H_{16}N_2S_2 \cdot 2H_2SO_4$ — dagegen gelb gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 96—98. 18/1. 1902. [9/12. 1901.] Chem. Lab. d. Univ. Freiburg i. Br.) STELZNER.

J. J. Blanksma, *Über einige aromatische Schwefelderivate.* Aus je 1 Mol. o'-Nitrochlorphenol und Natriumsulfid erhält man *o-Nitrothiophenol*, Krystalle aus Ä., F. 45°, welches sich schon durch den Luftsauerstoff, zumal in alkoh. Lsg., zu *o-o-Dinitrodiphenyldisulfid*, F. 195°, oxydiert. Aus p-Dichlornitrobenzol und 1 Mol. Natriumsulfid entsteht *p-Chlornitrothiophenol*, Krystalle aus Ä., F. 122°, welches durch Jod in alkoh. Lsg. in sein *Disulfid*, F. 212°, leicht übergeführt wird. Analog entsteht *p-Bromnitrothiophenol*, F. 110°. Aus 2 Mol. p-Dibromnitrobenzol und 1 Mol. Na_2S erhält man *p-p-Dibromdinitrodiphenylsulfid*, $C_{12}H_6O_4N_2Br_2S$, F. 165°; dieselbe Verb. entsteht durch Einw. von Brom auf o-o-Dinitrodiphenylsulfid und wird durch HNO_3 zu *Dibromdinitro-(4,4',2,2'-)diphenylsulfoxyd*, $C_{12}H_6O_5N_2Br_2S$, F. 238°, oxydiert. Aus p-Nitrothiophenol u. Benzaldehyd entsteht, unter der Einw. von HCl, das *p-Nitrophenylmerkaptal des Benzaldehyds*, $C_6H_4 \cdot CH(SC_6H_4NO_2)_2$, hellgelbe Krystalle aus A., F. 152°. Durch Einw. von Jodmethyl oder Jodäthyl auf die Thiophenolate entstehen *p-Nitrothiophenolmethyläther*, $C_7H_7O_2NS$, gelbe Krystalle von angenehmem Geruch aus verd. A., F. 67°, *p-Nitrothiophenoläthyläther*, $C_8H_9O_2NS$, F. 40°, *Chlornitrothioanisol*, $C_7H_6O_2NClS$, F. 128°, und *Bromnitrothioanisol*, $C_7H_6 \cdot O_2NBrS$, F. 126°. Wie die Halogenalkyle wirken auch die aromatischen Stoffe, welche ein bewegliches Chloratom enthalten, auf die Thiophenolate. So entsteht aus o-Nitrothiophenolat und p-Bromdinitrophenol das *Sulfid* (o-)$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)_2$-(o-p), F. 131°, ferner aus p-Nitrothiophenolat und p-Chlordinitrobenzol-(1,2,4) das *Sulfid* (p-)$NO_2C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_2$-(o-p), F. 155°, ebenso aus p-Bromnitrothiophenol und 1,2,4-Chlordinitrobenzol das *Bromtrinitro-(4,2,2',4'-)diphenylsulfid*, $C_{12}H_6 \cdot O_6N_3BrS$, F. 142°, welches durch HNO_3 in *Bromtrinitrodiphenylsulfoxyd*, $C_{12}H_6 \cdot O_7N_3BrS$, F. 220°, verwandelt wird. Analog werden bereitet *4,2,2',4'-Chlortrinitrodiphenylsulfid*, F. 141°, und *4,2',4'-Bromdinitrodiphenylsulfid*, F. 131°. Aus Thiofluoresceïnnatrium und 1,2,4-Chlordinitrobenzol erhält man *Thiofluoresceïndinitrophenyläther*, $C_{32}H_{16}O_{11}N_4S_2$, gelbe Krystalle, F. 168°. Xanthogensaures Kalium reagiert mit Benzolderivaten, welche bewegliches Chlor oder bewegliche Nitrogruppen enthalten, z. B. mit 1,2,4-Chlordinitrobenzol:

$$(NO_2)_2C_6H_3Cl + KSCSOC_2H_5 = KCl + (NO_2)C_6H_3SCSOC_2H_5.$$

Die so entstehenden Xanthogensäureäther zerfallen aber unter der Einw. von W. nach der Gleichung:

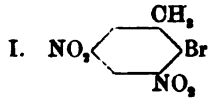
$$(NO_2)_2C_6H_3SCSOC_2H_5 + H_2O = (NO_2)_2C_6H_3SH + COS + C_2H_5OH.$$

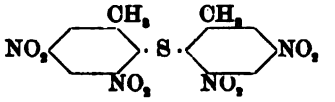
Das nach letzterer Gleichung gebildete Dinitrothiophenol setzt sich endlich mit KOH und einem weiteren Mol. Chlordinitrobenzol um, so dafs das von WILLGERODT auf diesem Wege bereits erhaltene *Tetranitrodiphenylsulfid* entsteht. (Rec. trav.

chim. Pays-Bas **20**. 399—410. 16/1. 1902. [Aug. 1901.] Amsterdam. Univ.-Lab. f. organ. Chem.) FROMM.

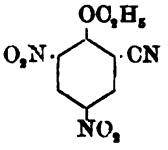
J. J. Blanksma, *Über den Einfluſs verschiedener Gruppen auf die Umwandlung aromatischer Sulfide und Sulfone.* Pikrylsulfid wird weder durch starke HNO_3 bei 200° im Rohre, noch durch Chromsäure zu einem Sulfon oxydiert. Vf. nimmt an, daſs die vier Nitrogruppen in o-Stellung zum Schwefel diese Oxydation hindern, u. untersucht im folgenden, ob auch zwei Nitrogruppen in o-Stellung, und ob andere Gruppen in dieser Stellung zur Behinderung der Oxydation genügen. — Pikrylchlorid wird erst mit 1 Mol. Na_2S und dann mit 1 Mol. Jodmethyl versetzt und liefert so *Thiopikrinsäuremethyläther (Trinitrothioanisol)*, $C_7H_5O_6N_3S$, rotbraune Krystalle aus A., F. 98°, welches sowohl durch HNO_3, als auch durch Chromsäure zu dem entsprechenden *Sulfoxyd des Trinitrothioanisols*, $C_7H_5O_7N_3S$, F. 210°, oxydiert wird.

Zwei Nitrogruppen in o-Stellung hindern also die Oxydation nicht. — Tetranitrodicyandiphenylsulfid, F. 238°, läſst sich dagegen nicht oxydieren, hier befinden sich zwei Nitro- und zwei Cyangruppen in o-Stellung zum Schwefel; Cyangruppen hindern also ebenso wie Nitrogruppen. Durch Nitrierung von o-Bromtoluol erhält man das *Dinitrobromtoluol* (I.), F. 82°, welches mit Na_2S das *Tetranitrodimethyldiphenylsulfid* (II.), F. 210°, liefert. Auch dieses Sulfid wird von den Oxydationsmitteln nicht verändert. Methylgruppen hindern also ebenso stark wie Nitrogruppen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 425—29. 16/1. 1902. [Aug. 1901.] Amsterdam. Univ.-Lab. f. organ. Chem.) FROMM.

I. 

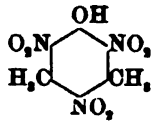
II. 

J. J. Blanksma, *Über das 2,4,6,1-Dinitrocyanphenol und einige seiner Derivate.* Aus Oxäthylbenzonitril von RINGER und HNO_3 (D. 1,52) entsteht das *Dinitrooxäthylbenzonitril*, von nebenstehender Formel, seidenglänzende Blättchen, F. 72°, aus verd. HNO_3. Da die Cyangruppe einen negativen Charakter wie die Nitrogruppe hat, so muſs sich diese Substanz ähnlich einem Derivate der Pikrinsäure verhalten. Dies ist auch in den im folgenden beschriebenen Rkk. der Fall. NH_3 wirkt unter Ersatz der Oxäthylgruppe und unter B. von *3,5,6,1-Dinitrobenzonitril (Dinitrocyananilin)*, $C_7H_4O_4N_4$, gelbe Krystalle, F. 219°, welches beim Kochen mit Alkali die Amidogruppe gegen die Hydroxylgruppe austauscht, aber weder mit CS_2, noch mit Benzaldehyd reagiert. Phenylhydrazin, Hydrazin und Hydroxylamin ersetzen im Oxäthyldinitrobenzonitril die Oxäthylgruppe: so entstehen *2,4,6,1-Dinitrocyanhydrazobenzol*, $C_{13}H_9O_4N_5$, rote Krystalle aus A., welche sich bei 270—280° zersetzen, ohne zu schmelzen, ferner *2,4,6,1-Dinitrocyanphenylhydrazin*, $C_7H_5O_4N_5$, rote Krystalle, Zersetzungspunkt 280°, und endlich *2,4,6,1-Dinitrocyanphenylhydroxylamin*, $C_7H_4O_5N_4$, gelbe Krystalle, F. 200°. Die letzte Substanz erhält man auch aus Chlornitrocyanbenzol und Hydroxylamin. Kocht man Oxäthyldinitrocyanbenzol mit Alkali, so erhält man *2,4,6,1-Dinitrocyanphenol*, jedoch nur schwer. Leichter und besser erhält man die Substanz nach der von VICTOR MEYER und BONE beschriebenen Methode. Dieses Phenol verhält sich gegen W., A., Alkalien in seinem Färbevermögen und in seinem Vermögen, sich mit KW-stoffen zu verbinden, ganz analog der Pikrinsäure. Seine Verb. mit Naphtalin, hellgelbe Nadeln, schmilzt bei 125—130°, seine Verb. mit Anthracen, rubinrote Nadeln, bei 164—165°, mit Brucin, Cinchonin, Chinidin, Chinin u. Strychnin bildet das Dinitrocyanphenol,



gelbe Ndd. wie Pikrinsäure. Analysiert wurden das *Strychninsalz des Dinitrocyanphenols*, $C_{32}H_{28}O_7N_6$, und das *Cinchoninsalz des Dinitrocyanphenols*, $C_{26}H_{22}O_6N_6$. Durch PCl_5 wird das Dinitrocyanphenol in *1,2,4,6-Chlordinitrocyanbenzol*, $C_7H_2O_4N_2Cl$, gelbe Krystalle aus A., F. 139°, übergeführt. Dies Chlorid bildet mit Anilin *2,4,6,1-Dinitrocyandiphenylamin*, $C_{19}H_9O_4N_4$, gelbe Nadeln, F. 183°, und mit Na_2S *Tetranitrodicyandiphenylsulfid*, $C_{14}H_4O_8N_6S$, gelbe Krystalle aus Essigsäure, F. 238°, beständig gegen HNO_3. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 411—21. 16/1. 1902. [August 1901.] Amsterdam. Univ.-Lab. f. org. Chem.) FROMM.

J. J. Blanksma, *Über das symmetrische Trinitroxylenol*. Durch Einw. von HNO_3 (D. 1,52) auf das symmetrische Xylenol von KNÖVENAGEL entsteht das *symmetrische Trinitroxylenol* von nebenstehender Formel, farblose Nadeln aus verd. HNO_3, F. 104°, welches der Pikrinsäure in sehr vielen Punkten ähnlich ist, indessen ungleich der Pikrinsäure von Cyankalium nicht angegriffen wird, augenscheinlich, weil die Wasserstoffatome am Kern zwischen den Nitrogruppen fehlen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 422—24. 16/1. 1902. [Aug. 1901.] Amsterdam. Univ.-Lab. f. organ. Chemie.) FROMM.



Frederick B. Power u. **Frank Shedden**, *Derivate der Gallussäure*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc s. S. 194.) *Dinitrogallussäureäthylester*, $C_9H_8O_9N_2$, krystallisiert mit 1 Mol. W., welches er bei mäfsiger Hitze verliert. In wasserhaltigem Zustand schm. er bei 80—85°. Die Lsg. in absolutem A. giebt mit $FeCl_3$ eine olivengrüne Färbung. Fünfstündiges Erhitzen mit 50%ig. H_2SO_4 im Einschlufsrohr auf 155° greift die Verb. nicht an, beim Kochen mit alkoh. KOH aber wird sie zerstört. (J. Chem. Soc. London **81**. 73—78. 4/1. The Wellcome Chemical Research Laboratories.) FAHRENHORST.

Wilhelm Wislicenus und **Heinrich Koerber**, *Zur Umlagerung von Imidoäthern in Säureamide*. Beim Erhitzen zerfallen diejenigen Imidoäther, welche nach der PINNER'schen Rk. aus Nitrilen und AA. mittels HCl erhältlich sind, wieder in die Komponenten:

$$R\cdot C(:NH)\cdot OAlk \longrightarrow R\cdot CN + Alk\cdot OH.$$

Die am Stickstoff substituierten Imidoäther werden dagegen bei ca. 200° mehr oder weniger glatt in Säureamide umgelagert; so entsteht z. B. aus Phenylformimidoäther Äthylformanilid (W. WISLICENUS, GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1467; C. **1900**. II. 48):

$$HC(:N\cdot C_6H_5)\cdot OC_2H_5 \longrightarrow HC(:O)\cdot N(C_6H_5)\cdot C_2H_5.$$

Diese Rk. ist dem Sinne nach völlig analog dem Übergang der Säureisoamide in gewöhnliche Säureamide (HANTZSCH, VOEGELEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3142; C. **1901**. II. 1060):

$$R\cdot C(:NH)\cdot OH \longrightarrow R\cdot C(:O)\cdot NH_2.$$

Zwischen den tautomeren Wasserstoffverbb. und ihren isomeren Alkylderivaten besteht hierbei kein prinzipieller, wohl aber ein grofser gradueller Unterschied in bezug auf die Leichtigkeit der Umwandlung. — Ein ganz anderer Vorgang, aber mit demselben Endresultat, ist der von WHEELER und JOHNSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 41; Amer. Chem. J. **21**. 185; **23**. 140; C. **99**. I. 481. 981; **1900**. I. 719), bei cyklischen Imidoäthern schon von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 712; **30**. 929; C. **95**. I. 917; **97**. I. 1208) beobachtete, sich langsam bereits bei gewöhnlicher Tem-

peratur, rasch auf dem Wasserbade unter der Einw. von Alkyljodiden vollziehende Übergang der Imidoäther in Säureamide. Bei dieser Rk. wird angenommen, daſs sich die Jodalkyle zuerst anlagern u. dann in anderer Weise wieder abspalten, z. B.:

$$C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot OC_2H_5 + C_2H_5J = C_6H_5\cdot C[:NH(C_2H_5)\cdot J]\cdot OC_2H_5 = C_6H_5\cdot C(:O)\cdot NH\cdot C_2H_5 + C_2H_5J.$$

Von GABRIEL und NEUMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2386) ist beobachtet worden, daſs der aus Benzonitril und Äthylenchlorhydrin entstehende *Benzimido-β-chloräthylester* sich durch Erwärmen leicht in *β-Chloräthylbenzamid* umlagern läſst:

$$C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl \longrightarrow C_6H_5\cdot C(:O)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl.$$

Dieser Prozeſs vollzieht sich nach den Vff. in zwei Phasen: Zunächst entsteht infolge einer „intramolekularen Alkylierung" im Sinne WILLSTÄTTER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 139; C. **1901**. I. 526) salzsaures Phenyloxazolin:

$$C_6H_5\cdot C\begin{cases}O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl\\ NH\end{cases} = C_6H_5\cdot C\begin{cases}O\text{———}CH_2\\ N(HCl)\cdot CH_2\end{cases},$$

u. dieses geht dann bei weiterer Zufuhr von Wärme in β-Chloräthylbenzamid über:

$$C_6H_5\cdot C\begin{cases}O\text{———}CH_2\\ N(HCl)\cdot CH_2\end{cases} = C_6H_5\cdot C\begin{cases}O\\ NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl\end{cases}.$$

Verdunstet man eine ätherische Lsg. des Benzimido-β-chloräthyläthers auf dem Wasserbad, so hinterbleibt ein Öl, welches alsbald erstarrt. Extrahiert man das Prod. jetzt mit Ä., so l. sich freies *Phenyloxazolin*, und salzsaurer Benzimidochloräthyläther (F. 147—148°) bleibt zurück. — Das Auftreten der freien Base rührt davon her, daſs das primär gebildete salzsaure Phenyloxazolin die S. mehr oder weniger vollständig an den noch unveränderten Teil des stärker basischen Imidoäthers abgiebt. — Bei weiterem Erwärmen schm. die erstarrte Masse von neuem, wobei sich β-Chloräthylbenzamid bildet. — Daſs diese Deutung der Rk. zutreffend ist, wurde mit reinem salzsauren Phenyloxazolin festgestellt. — Phenyloxazolinchlorhydrat fällt als weiſser Nd. vom F. 81° aus, wenn man HCl-Gas in die k. äther. Lsg. der Base einleitet. — Pt-Salz, $(C_9H_9ON)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln; zers. sich etwas oberhalb 200°, ohne zu schm.; wl. (vgl. GABRIEL, HEYMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2496). — Nachdem das geschm. Chlorhydrat einige Zeit weiter erwärmt war, erstarrte die Masse und gab nunmehr an PAe. 90% der theoretischen Menge β-Chloräthylbenzamid vom F. 102—103° ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 164—68. 18/1. 1902. [31/12. 1901.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.) STELZNER.

Arthur Lapworth u. **Walter H. Lenton**, *Die Konstitution der aus α-Dibromcampher erhaltenen Säuren.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1901**. II. 298.) Die von KACHLER u. SPITZER u. ebenso von BREDT (LIEBIG's Ann. **299**. 19; C. **98**. I. 381) als dreibasische S. beschriebene β-Hydroxycamphoronsäure ist in Wirklichkeit eine zweibasische Laktonsäure, welche Krystallw. enthält u. der Formel $C_9H_{12}O_6\cdot 2H_2O$ entspricht. Sie sollte besser als *β-Camphoransäure* bezeichnet werden. — Die Bromierung der Camphoronsäure gelingt leicht, wenn man die S. in die Anhydrosäure verwandelt, diese mit PCl_5 erhitzt u. zu der Mischung Brom fügt. Es entsteht eine Mischung der Anhydrochloride der α- u. β-Bromcamphoronsäuren, welche durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure in die Bromsäuren verwandelt werden. Aus den Bromsäuren entstehen beim Kochen mit W. α- u. β-Camphoransäure. (J. Chem. Soc. London **81**. 17—26. 4/1. Bloomsbury Square, W. C. School of Pharmacy. Chemical Department.) FAHRENHORST.

Frederick B. Power u. **Frederick H. Lees**, *Die Bestandteile des ätherischen*

Öles von Asarum canadense. (J. Chem. Soc. London **81**. 59—73. 4/1. The Wellcome Chemical Research Laboratories. — C. **1902**. I. 119.) FAHRENHORST.

E. Erdmann, *Erkennung und quantitative Bestimmung von Anthranilsäuremethylester.* Zum Nachweis des Esters kann dessen Eigenschaft, als primäre aromatische Base Azofarbstoffe zu bilden, benutzt werden. Geeignet ist hierfür die Kombination der diazotierten Base mit β-Naphtoldisulfosäure R, oder man titriert, wenn es sich um die Bestimmung nicht ganz kleiner Mengen des Esters handelt, mit dem diazotierten Ester eine alkal. Lsg. von β-Naphtol, wobei ein in W. unl. gelbroter Farbstoff entsteht. Mit Hilfe der bekannten Tüpfelprobe ist die Endrk. leicht zu erkennen. (β-Naphtollsg.: 0,5 g β-Naphtol, 0,5 ccm Natronlauge, 150 ccm W., 15 g Na_2CO_3; Diazolsg.: 0,75 g Anthranilsäuremethylester, 20 ccm 15%ig. HCl, 7,5 ccm 5%ig. Nitritlsg. zu 100 ccm Gesamtmenge.) Zur Bestimmung des Esters in äther. Ölen muſs derselbe erst mittels verd. H_2SO_4 oder HCl aus dem mit Ä. verd. Öl ausgeschüttelt werden (viermal schütteln). Die saure diazotierte Lsg. wird dann zur Entfernung öliger Bestandteile noch einmal vor der Titration mit Ä. ausgeschüttelt. Ist neben Anthranilsäuremethylester noch Methylanthranilsäuremethylester vorhanden, so wird letzterer bei der Diazotierung des ersteren in die Nitrosoverb. übergeführt, welche vor der Titration durch Ausschütteln mit etwas Äther entfernt wird. Die Resultate sind genau.

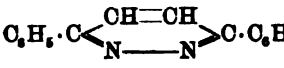
In einem durch Extraktion von Jasminblüten mit PAe. gewonnenen Extrakt der Firma ROURE-BERTRAND FILS in Grasse wurden durch Dest. mit Dampf, Ausäthern des Destillats, Ausziehen des Anthranilsäureesters aus der eingeengten äther. Lsg. mit 19%ig. HCl und Titrieren wie oben 0,00737% Anthranilsäuremethylester nachgewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 24—27. 18/1. 1902. [6/12. 1901.].) V. SODEN.

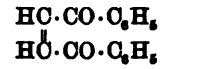
E. Erdmann, *Notiz über Jasminblütenöl.* Vf. erwidert auf die Entgegnungen, welche A. HESSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2916; C. **1901**. II. 930) zu Vf.'s Kritik über dessen Hypothese von der B. der Jasminriechstoffe gemacht hat. Selbstverständlich wurden die im Patent 122290 angeführten Stoffe vom Vf. im Jasminblütenöl aufgefunden. Die bei der Enfleurage der Jasminblüten einerseits u. Extraktion andererseits erhaltenen verschiedenen Jasminprodd. können wie verschiedene Fraktionen ein und derselben Ölmischung aufgefaſst werden. Die sechs- bis zehnmal gröſsere Ölausbeute bei der Enfleurage muſs erst durch exakte, gleichzeitig angestellte Parallelversuche bewiesen werden. Der einzige vergleichbare Versuch HESSE's (Dest. und Enfleurage frischer Blüten) sagt nichts, weil die Art u. Weise seiner Ausführung (Ausäthern groſser Mengen Destillationswässer, Darst. des äther. Jasminöles aus Jasminpomade) ungenau beschrieben ist u. daher eine Nachprüfung nicht zuläſst.

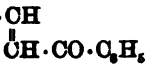
Zum Nachweis des Anthranilsäuremethylesters in Jasminblüten diente das im vorstehenden Referat erwähnte Extrakt von ROURE-BERTRAND, welches (50 g) mit Dampf destilliert wurde. Die beim Ausschütteln des Destillats (1160 g) mit Ä. erhaltene blau fluoreszierende Ätherlsg. gab eine kleine Menge nach Anthranilsäureester riechendes Öl, welches beim Abkühlen und beim Berühren mit einem Krystall des reinen Esters erstarrte. Chlorhydrat und Platinsalz dieses Öles zeigten die Eigenschaften der entsprechenden Salze des synthetischen Esters. Quantitative Bestimmung siehe vorstehendes Ref. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 27—30. 18/1. 1902. [6/12. 1901.].) V. SODEN.

C. Paal und **Heinrich Schulze**, *Über cis- und trans-Dibenzoyläthylen.* Durch Erhitzen von Dibenzoyläpfelsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3784; C. **1901**. I. 386) erhielten die Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3795; C. **1901**. I. 388) zwei stereoisomere *Dibenzoyläthylene*; da nur die farblose, bei 134° schm. Modifikation der

letzteren mit Hydrazinhydrat glatt unter B. von Diphenylpyridazin (I.) reagiert, so liegt in ihr die für den Ringschluſs günstige, maleïnoide *cis*-Form (II.) vor; das bei 111° schm., gelbe Isomere muſs demnach *trans*-Dibenzoyläthylen (III.) sein. — Mit Anilin

I. 

II. 

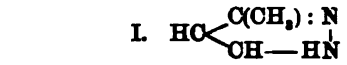
III. 

vereinigen sich beide Formen zu dem gleichen Anilinodiphenacyl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$; da dieses bei der Behandlung mit Essigsäure, neben harzigen Prodd., *trans*-Dibenzoyläthylen ergiebt, so war hiermit ein — allerdings nicht glatter — Weg zur Umwandlung der *cis*- in die *trans*-Form gefunden. — Mit HCl, bezw. HBr treten beide Isomere zu dem gleichen *racemischen* Chlor-, bezw. Bromdiphenacyl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, zusammen. Diese Additionsprodukte sind verschieden von dem bereits bekannten α- u. β-Chlor-, bezw. Bromdiphenacylen (vergl. PAAL, STERN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1609; C. **1901**. II. 116), welche übrigens mindestens ein Sauerstoffatom in der Enolform enthalten dürften. Die Vff. nennen die neuen Verbb. γ-Halogendiphenacyle; in diesen ist der Diketoncharakter noch erhalten, denn sie reagieren mit Hydrazinhydrat unter B. von Diphenylpyridazin, was die α- u. β-Derivate nicht thun. — Beim Einleiten von HCl in die farblose Lsg. der *cis*-Verb. bildet sich zunächst unter Gelbfärbung der Fl. die *trans*-Form, dann entfärbt sich die Lsg. wieder, und es entsteht das Additionsprod. — HJ wirkt auf die Dibenzoyläthylene reduzierend unter B. von Diphenacyl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. — Eine überraschend leichte Überführung der *trans*- in die *cis*-Form wird durch das Licht bewirkt. Die Anwesenheit von Jod, welches in allen früheren Fällen für derartige photochemische Umlagerungen, z. B. des Isobenzaldesoxybenzoins im Benzaldesoxybenzoin (STOBBE, NIEDENZU, S. 199), erforderlich schien, ist hier entbehrlich. Die Rk. vollzieht sich, auch bei Ggw. von W., in den verschiedensten Solvenzien; die Ausbeute ist immer eine quantitative; die Natur des Lösungsmittels ist nur von Einfluſs auf die Geschwindigkeit der Umlagerung. — Mit Brom ergeben *cis*- und *trans*-Dibenzoyläthylen ein identisches Additionsprod.

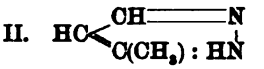
Zur Gewinnung von *γ-Chlordiphenacyl*, $C_{16}H_{13}O_2Cl$, l. man *cis*- oder *trans*-Dibenzoyläthylen in h. Eg. u. leitet bei 40—50° trockenes HCl-Gas ein. Langgestreckte, glänzende Blättchen aus A.; wasserklare, sechsseitige, monokline Tafeln aus Essigester; F. 141° unter Aufschäumen; sll. in h. A., Eg., Essigester, Bzl.; ll. in Chlf.; fast unl. in PAe.: giebt mit schwach erwärmter konz. Schwefelsäure eine grüne, nicht fluoreszierende Lsg.; liefert mit Alkaliacetaten glatt *trans*-Dibenzoyläthylen; mit Hydrazinhydrat entsteht *Diphenylpyridazin* (I.). — *γ-Bromdiphenacyl*, $C_{16}H_{13}O_2Br$, wurde aus *trans*-Dibenzoyläthylen und HBr in Eg. bereitet; längliche Blättchen aus A.; monokline, wasserhelle, sechsseitige Tafeln aus Essigester; F. 139° unter Aufschäumen; sll. in Eg., Bzl.; ll. in Chlf.; etwas weniger beständig als das Chlorid; spaltet in Lsgg. langsam HBr ab unter Rückbildung von *trans*-Dibenzoyläthylen; giebt, wie die Chlorverb., mit Hydrazinhydrat Diphenylpyridazin und mit konz. Schwefelsäure eine grüne Lsg. — Durch kurzes Kochen mit Na-Acetat in Eg. wurde aus γ-Chlor- oder γ-Bromdiphenacyl glatt *trans*-Dibenzoyläthylen gewonnen. — Beim Einleiten von trockenem HJ in die Eg.-Lsg. des *trans*-Dibenzoyläthylens färbte sich die Fl. durch frei werdendes Jod braun; das durch Eingieſsen in W. abgeschiedene Prod. wurde in Ä. aufgenommen, mit Na-Thiosulfat von Jod befreit und aus A. umkrystallisiert. Derbe Nadeln vom F. 144—145°, die sich als *Diphenacyl*, $C_{16}H_{14}O_2$, erwiesen. — Aus *cis*-Dibenzoyläthylen und Brom in Eg. entstand dasselbe *Dibromphenacyl*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Nadeln aus A.; rautenförmige Krystalle aus Essigester; F. 175°), wie aus der *trans*-Form. — Die *Umlagerung von cis- in trans-Dibenzoyläthylen* vollzieht sich leicht beim Einleiten einiger Blasen gasförmiger

Salzsäure in die Eg.-Lsg. des Diketons und 5 Min. langes Erhitzen der Mischung über freier Flamme. — Zur *Umwandlung von trans- in cis-Dibenzoyläthylen durch Licht* sind in Essigester, Eg., wasserhaltigem und wasserfreiem Ä. 48 Stunden, in Methylalkohol, Chlf., feuchtem und trockenem Bzl. dagegen 4 Tage erforderlich. — Trockenes *trans*-Dibenzoyläthylen wird durch Licht nicht verändert. — In ihrer citierten Mitteilung haben die Vff. angegeben, daſs beim Erhitzen der *Dibenzoyläpfelsäure*, $HOOC \cdot C(OH)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, als Hauptprod. *trans*-Dibenzoyläthylen, neben nur geringen Mengen des *cis*-Verb., entsteht, welche sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren von einander trennen lassen; jetzt muſs es als wahrscheinlich gelten, daſs sich bei dieser Rk. primär ausschlieſslich das *trans*-Derivat bildet, welches sich dann unter dem Einfluſs des Lichtes auf seine Lsgg. partiell isomerisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 168—76. 18/1. [4/1.] Pharm.-chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

Eduard Buchner u. Carl von der Heide, *Studien über Pyrazolderivate*. Beim Abbau komplizierterer Pyrazolderivate hat KNORR (LIEBIG's Ann. **279**. 190) statt des erwarteten 3- (I.), bezw. 5-Methylpyrazols (II.) nur ein identisches Prod. erhalten;

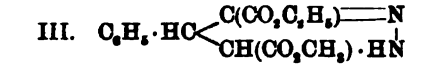


I.

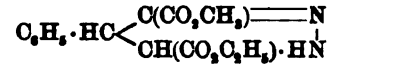


II.

andererseits haben BUCHNER und DESSAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 259) durch Addition von Zimmtsäureäthylester an Diazoessigsäuremethylester u. durch Addition von Zimmtsäuremethylester an Diazoessigsäureäthylester zwei verschiedene Phenylpyrazolindicarbonsäureester (F. 76°, bezw. 107°) gewonnen, in welchen mithin wirkliche Strukturisomere (III. und IV.) vorliegen müssen. — Da demnach in diesen

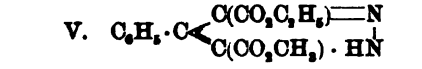


III.

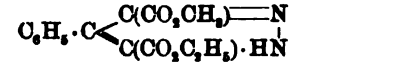


IV.

Pyrazolinderivaten die Stellungen 3 u. 5 sich nicht gleichwertig verhalten, so ist — in Übereinstimmung mit den neueren Forschungen KNORR's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2389; C. **97**. II. 1102; LIEBIG's Ann. **306**. 344; C. **99**. II. 26) — wohl anzunehmen, daſs in dem flüssigen 3-, bezw. 5-Methylpyrazol entweder ein Gemenge sich wechselseitig umlagernder desmotroper Formen erhalten (Allelotropie nach KNORR), oder aber infolge einseitiger Umlagerung der beiden Isomeren bisher nur das eine derselben isoliert wurde (Pseudomerie). — Als die Vff. die Pyrazolindicarbonsäureester III. u. IV. mit Brom in Chf. behandelten, beobachteten sie nur einen einzigen, bei 105° schm. Phenylpyrazoldicarbonsäureester. Da sich bei der Rk. jedoch HBr entwickelt, so ist es möglich, daſs dieser das Resultat beeinfluſst; andererseits könnte sich jedoch auch aus dem primär entstandenen allelotropen Gemisch der Pyrazolderivate V. und VI. nur eine der beiden vorhandenen Formen krystallinisch ab-



V.



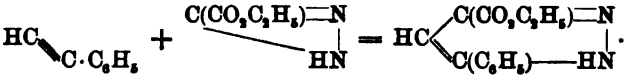
VI.

scheiden. Welche Formel dem Körper vom F. 105° zu geben wäre, ist nicht festzustellen, weil die beiden tautomeren Verbb. identisch funktionieren müſsten (virtuelle Tautomerie). — Der älteren Annahme KNORR's, daſs keine isomeren 3- und 5-Phenylpyrazole existieren, stimmen die Vff. nicht bei, weil die beiden Substituenten C_6H_5 und H weit verschiedener wirken müssen als CH_3 und H, und weil das bisher bekannte 3- oder 5-Phenylpyrazol ein fester Körper ist, also eine bestimmte Konstitutionsformel besitzen muſs. Die in den folgenden drei Referaten gebrauchte Schreibweise 5-(3-)Phenylpyrazol soll deshalb auch nicht die Identität der Verbb. bezeichnen, sondern nur andeuten, daſs es noch unbekannt ist, ob die Phenylgruppe sich in Stellung

3 oder 5 befindet. — *4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäure. — Methyläthylester.* Wurde durch 18-stündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen Diazoessigsäuremethylester u. Zimmtsäureäthylester auf 60—90° zu 80—85% der Theorie erhalten, F. 107° (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 259). — Der *Äthylmethylester*, aus Diazoessigsäureäthylester und Zimmtsäuremethylester, schm. bei 76°; derbe Krystalle aus Ä. (l. c.). — Bei zweitägiger Einw. von Brom auf ihre Chlf.-Lsg. gingen die Ester in den *4-Phenylpyrazol-3,5-dicarbonsäureäthylmethylester*, $C_{14}H_{14}O_4N_2$, über. Derbe, rhomboederähnliche Krystalle oder Nadelbüschel aus Ä.; F. 104—105°. — Wurde von sd. Salzsäure zur *4-Phenylpyrazol-3,5-dicarbonsäure*, $C_{11}H_8O_4N_2$, verseift; Krystalle mit $2H_2O$ aus W., die an der Luft rasch verwittern, bei 130° völlig wasserfrei werden, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 242—246° unter Zers. schm. und durch Abspaltung von CO_2 in *4-Phenylpyrazol*, $C_9H_8N_2$, vom F. 228° übergehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 31—34. 18/1. 1902. [12/12. 1901.] Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.) STELZNER.

Wilhelm Behaghel u. Eduard Buchner, *4-Pyrazolcarbonsäure aus 4-Phenylpyrazol* (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3249; C. **95**. I 153 und Dissertation von BEHAGHEL, München 1895). Der aus Diazoessigsäure- u. Zimmtsäureäthylester entstehende 4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäurediäthylester (BUCHNER, DESSAUER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 260) wird von Brom in CS_2 zum *4-Phenylpyrazol-3,5-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{15}H_{16}O_4N_2$, oxydiert; Nädelchen aus verd. A., F. 96°. — Durch Verseifen entsteht aus letzterem die zugehörige Dicarbonsäure, welche beim Überhitzen CO_2 abspaltet und in *4-Phenylpyrazol* (F. 228°; vgl. das voranstehende Ref.) übergeht. — Bei der zwölfstündigen Einw. rauchender Salpetersäure auf diese Verb. bildet sich ein Gemisch von Nitrokörpern, von welchen das *4-Dinitrophenylpyrazol*, $C_9H_6O_4N_4$ (hellgelbe Nadeln aus viel W.; F. 208—209°) analysiert wurde. Die Reduktion mit Sn + HCl ergab ein Gemenge sich an der Luft rasch dunkler färbender Aminoverbb., das durch Oxydation mit $KMnO_4$ die schon von BUCHNER u. FRITSCH (LIEBIG's Ann. **273**. 253) beschriebene *Pyrazol-4-carbonsäure*, $C_4H_4O_2N_2$ (F. 275° unter Zers., bezw. B. von Pyrazol), in kleiner Menge lieferte. Die S. wurde mit Hilfe ihres blauen, krystallin., in W. wl. Cu-Salzes isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 34—35. 18/1. 1902. [12/12. 1901]. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Eduard Buchner u. Louis Lehmann, *Phenylacetylen und Diazoessigsäureester* (vgl. LEHMANN, Dissertat., Kiel 1896). Äquimolekulare Mengen *Phenylacetylen* und *Diazoessigsäureester* (in der Isoform) vereinigen sich beim achtstündigen Erwärmen im Wasserbade zum *5(3)-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester:*



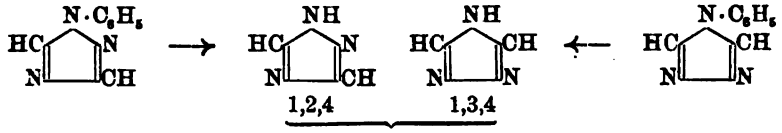
Krystalle aus Ä., F. 140°. Ausbeute: Gegen 50% der Theorie. — Der analog erhaltene *Methylester*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, schm., aus viel Ä. umkrystallisiert, bei 181—182°. — Durch Kochen der Ester mit Natronlauge bildet sich die *5(3)-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_2N_2$ (dünne Nadeln aus W.; F. 233—234° unter geringer Zers.), welche durch längeres Erhitzen auf 140—150° unter Entw. von CO_2 in *5(3)-Phenylpyrazol*, $C_9H_8N_2$, überging. Krystallin. Pulver aus viel W.; F. 78°; Kp_{759}. 305—307°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 35—37. 18/1. 1902. [12/12. 1901]. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Eduard Buchner und Christophor Hachumian, *5(3)-Pyrazolcarbonsäure aus 5(3)-Phenylpyrazol.* Die direkte Oxydation des 5(3)-Phenylpyrazols ergiebt nach

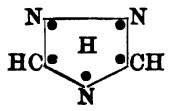
WENGLEIN (Dissertat., Jena 1895) unter Zerstörung des Pyrazolringes lediglich Benzoësäure; lockert man jedoch den Benzolkern durch Amidieren auf, so entsteht bei der Einw. von $KMnO_4$ 5(3)-Pyrazolcarbonsäure, analog wie BEHAGHEL u. BUCHNER (vgl. weiter oben) aus 4-Phenylpyrazol Pyrazol-4-carbonsäure erhalten haben. — Das *5(3)-Phenylpyrazol* wird am besten nach KNORR durch Kondensation von Na-Benzoylaldehyd mit Hydrazinsulfat in wss. Natronlauge dargestellt. — Die Angabe v. ROTHENBURG's (J. pr. Chem. [2] **51**. 158; **52**. 51), daſs hierbei unter gewissen Bedingungen auch 4-Phenylpyrazol erhalten wird, können die Vff. ebenso wenig wie KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 697; C. **95**. I. 920) bestätigen. — Beim allmählichem Eintragen in das zehnfache Gewicht gekühlter, roter, rauchender Salpetersäure liefert die Base das Nitrat $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3N_2 \cdot HNO_3$, des *5(3)-Nitrophenylpyrazols*. Nädelchen aus verd. Salpetersäure, die sich bei 182—184° unter Aufschäumen zers. und mit Ferrosulfat und Schwefelsäure Salpetersäurerk. geben. — Die aus dem Salz durch Waschen mit viel W. oder durch Erwärmen mit Natronlauge gewonnene freie Nitroverb. krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 192°. — Durch Erwärmen von Phenylpyrazol mit der konz. Salpetersäure entsteht ein *5(3)-Dinitrophenylpyrazol*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot C_3H_3N_2$; Nadeln aus 30%iger Salpetersäure oder A., F. 212° unter Zers. — Na-Salz, $C_9H_5O_4N_4Na$. Citronengelbe Nadeln; verpufft beim Erhitzen. — *5(3)-Aminophenylpyrazol*, $C_9H_9N_3$, aus der Nitroverb. mittels Zinn + Salzsäure bereitet; Nadeln aus W.; Krystalldrusen aus Ä. + Lg.; F. 104°; Kp_{12}. 290—300°. — Chlorhydrat, $C_9H_9N_3 \cdot 2HCl$. Nadeln aus konz. Salzsäure; zers. sich bei höherer Temperatur, ohne zu schm. — Pt-Salz, $C_9H_9N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln aus verd. Salzsäure; wird bei 105—110° wasserfrei. — Sulfat, $C_9H_9N_3 \cdot H_2SO_4$. Nadeln aus W. oder verd A.; F. 242° unter Zers. — Oxalat, $(C_9H_9N_3)_2 \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln aus W.; F. 165°. — Pikrat, $C_9H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$ + $1^1/_2 H_2O$. Orangegelbe Nädelchen aus W.; wird bei 110° wasserfrei. — Acetylverb., $C_9H_9N_3 \cdot COCH_3$. Nadeln aus W., F. 207°. — Benzoylverb., $C_9H_9N_3 \cdot COC_6H_5$. Nadeln aus A., F. 227°. — *5(3)-Benzylidenaminophenylpyrazol*, $C_9H_8N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Wird aus stark gekühltem A. durch Eiswasser als weiſses Pulver gefällt; schm. unscharf bei 65°; zers. sich beim Kochen mit W. in Benzaldehyd u. Base. — *Di-5(3)-pyrazolylphenylthioharnstoff*, $CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3N_2)_2$, entsteht durch langes Kochen einer alkoh. Lsg. der Base mit CS_2; Nadeln aus A. + W.; F. 200—202° unter Zers. — Beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 120° geht das Aminophenylpyrazol in *Trimethylaminophenylpyrazoldijodmethylat*, $(CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3N_2(CH_3) \cdot 2CH_3J$, über; Nadeln aus Methylalkohol, F. 211°. — Beim Eintragen von Brom in eine äth. Lsg. des Aminophenylpyrazols fällt ein Bromhydrat aus, das mit Sodalsg. das freie *Tribromaminophenylpyrazol*, $C_9H_6N_3Br_3$, liefert; mkr. Nadeln aus viel Ä., F. 207°. — Die Oxydation des 5(3)-Aminophenylpyrazols wurde mit $KMnO_4$ in sodaalkal. Lsg. erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade bewirkt; die mit Essigsäure neutralisierte Lsg. gab mit Kupferacetat einen Nd. von basisch pyrazol-5(3)-carbonsaurem Kupfer, $C_9H_8N_2 \cdot COO \cdot Cu \cdot OH$; blaue, aus mkr. Blättchen bestehende Drusen; wl. — Die durch Zerlegen dieses Salzes mit H_2S gewonnene *Pyrazol-5(3)-carbonsäure*, $C_4H_4O_2N_2$, krystallisiert aus h. W. in sternförmig gruppierten Prismen, schm. bei 210—212° u. geht wenige Grade höher unter Entw. von CO_2 in Pyrazol über. — Das ölige *5-Phenylpyrazolin*, welches nach v. ROTHENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 788; J. pr. Chem. [2] **51**. 159) durch Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Hydrazinhydrat entsteht und u. a. charakterisiert ist durch die intensiv gelbe Färbung, welche seine salzsaure Lsg. auf Holzpapier hervorruft (CURTIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 775; C. **96**. I. 1265), wurde von Brom in Chlf. zu dem bereits bekannten *5(3)-Phenylpyrazol*, $C_9H_8N_2$, vom F. 78° oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 37—42. 18/1. 1902. [12/12. 1901]. Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Guido Pellizzari, *Über die Formel des Triazols.* Die vier folgenden Formeln sind für die Triazole möglich:

Von diesen entsprechen je die zwei ersten und die zwei letzten demselben hydrierten Kern. Vf. beschäftigt sich in der vorliegenden Mitteilung nur mit den ersten beiden Triazolen, nämlich 1,2,4 und 1,3,4, und behauptet, daſs beide Formeln derselben Substanz entsprechen. Von den sechs Methoden, mit denen das Triazol 1,2,4 bisher erhalten worden ist, können nur zwei als Beweis für die Formel 1,2,4 aufgefaſst werden. Die anderen vier sprechen ebenso sehr zu Gunsten der Formel 1,3,4, liefern aber ein identisches Prod. Vf. oxydiert nun das *1-Phenyltriazol-1,3,4* und erhält dabei dasselbe Triazol, welches ANDREOCCI auf dieselbe Weise durch Oxydation des 1-Phenyltriazols-1,2,4 erhalten hat:



Hieraus geht mit Sicherheit hervor, daſs die beiden Triazole 1,2,4 und 1,3,4 identisch sind, und Vf. schlägt daher vor, denselben die nebenstehende oscillatorische Formel zuzuschreiben, bei welcher eine Entscheidung über den Ort, an welchem sich das oscillierende Wasserstoffatom befindet, nicht getroffen ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10.** II. 297—303. 15/12. 1901. Genua. Univ.-Lab. für Chemie.) FROMM.

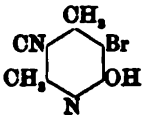


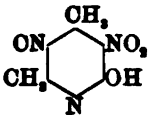
G. Bredig, *Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn J. Walker über Sauerstoffbasen.* Vor kurzem hat WALKER (S. 314) darauf hingewiesen, daſs, entgegen einer viel verbreiteten Ansicht, das *Äthylenoxyd*, $\underbrace{CH_2-CH_2}_{O}$, kaum merkliche basische Eigenschaften besitzt. Der experimentelle Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist schon früher von BREDIG und USOFF in ihrer Abhandlung: „Ist Acetylen ein Elektrolyt?" (Z. f. Elektrochemie **3.** 116; C. **96.** II. 820) erbracht worden. — Die von WALKER gegebenen Daten über die Stärke des *Harnstoffs* als Base hält der Vf. für brauchbarer, als die von WINKELBLECH (Z. physik. Ch. **36.** 377; C. **1901.** I. 983). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35.** 271—72. 18/1. 1902. [29/12. 1901.] Heidelberg.) STELZNER.

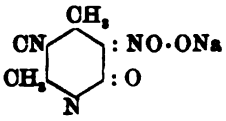
G. Errera, *Untersuchungen über gemischte Methenylverbindungen. IV. Synthese des α-β'-Lutidins (Dimethylpyridins).* (Gaz. chim. ital. **31.** II. 587—600. — C. **1902.** I. 47.) ROTH.

James Moir, *Cyanhydroxypyridinderivate aus Diacetonitril. Neue Derivate des ψ-Lutidostyrils.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1901.** I. 1053). Diacetonitril, $CH_3 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CN$ (HOLTZWART, J. pr. Chem. **39.** 329) bildet sich bei Einw. von Na auf Acetonitril stets, wie Vf. fand, als einziges Prod., wenn Na im Überschuſs vorhanden ist. Beim Erhitzen mit W. entsteht daraus *3-Cyano-ψ-lutidostyril*; letzteres schwärzt sich beim Erhitzen bei ca. 280°, schmilzt bei 293° (305° korr.); l. in h. W. und A. zu ca. 1%, in h. Bzl. im Verhältnis 1 : 600 Teilen. Die Verb. ist ll. in Alkalihydroxyden. Die entstehenden Salze krystallisieren leicht

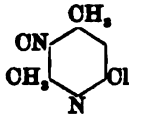
aus absol. A. + Ä. und sind ll. in Aceton und verd. A. Na-Derivat, $Na \cdot C_8H_7ON_2$, kurze, undurchsichtige Nadeln. K-Derivat, $K \cdot C_8H_7ON_2$, lange, glänzende Nadeln. Bei der Bromierung entsteht neben einer in Alkali unl. Verb. (Prismen aus Eg., F. ca. 270° unter Zers.) das *o-Bromderivat*, $C_8H_7ON_2Br$ (I.), weiße Nadeln, F. 313° (327° korr.) unter Zers. Na-Salz, $Na \cdot C_8H_6ON_2Br$, lange, weiße Nadeln, ll. in W., welche sich seifig anfühlen.

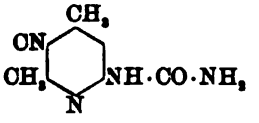
I. 

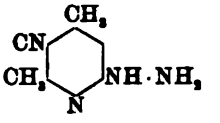
II. 

III. 

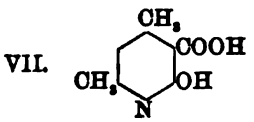
Die *Nitroverbindung*, $C_8H_7O_2N_3$ (II.) bildet lange, undurchsichtige Prismen, F. 253° (260° korr.). Das Na-Salz, $Na \cdot C_8H_6O_2N_3$, bildet gelbe, glänzende, in W. wl. Nadeln und hat jedenfalls die Konstitution III. Das K-Salz ist ihm sehr ähnlich, das NH_4-Salz bildet rötlichbraune Prismen vom F. 251° (korr.). Das *Nitroderivat* von GUARESCHI's *5-Cyano-ψ-lutidostyril* (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **28**. 330; **34**. 27; C. **93**. II. 648; **99**. I. 289) bildet Platten vom F. 263—264° (272° korr.). K- und Na-Salz sind weiß, geben aber gelbe Lsgg. Bei Hydrolyse der Verb. mit rauchender H_2SO_4 bei 100°, Verdünnen und Kochen mit einem Nitrit entsteht eine neue *Verbindung* vom F. 282° (korr.). Die Salze sind orangefarbig; das NH_4-Salz dissociiert beim Trocknen. — Die von HOLTZWART (l. c.) bei Einw. von PCl_5 auf seine Verb. $C_8H_8ON_2$ erhaltene Verb. $C_8H_6N_2$ konnte Vf. nicht darstellen u. nimmt an, daß sie einer Verunreinigung von HOLTZWART's Material ihre Entstehung verdankt. Er erhielt dagegen bei der Reaktion in sehr kleiner Menge eine Verb. vom F. 165—166°, in glänzenden Nadeln krystallisierend, welche wahrscheinlich das 2-Chlorlutidinderivat, $C_8H_7N_2Cl$ (IV.), darstellt. — Unter den von E. VON MEYER aus Diacetonitril durch Einw. von verschiedenen Reagenzien dargestellten Verbb. muß die mit Cyanamid erhaltene *Verbindung* $C_9H_{10}ON_4$ vom F. 145° die Konstitution V., eine der aus Hydrazin erhaltenen Verbb. $C_8H_{10}N_4$ die Konstitution VI. besitzen.

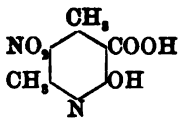
IV. 

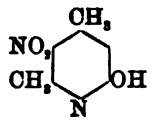
V. 

VI. 

GUARESCHI's 5-Cyano-ψ-lutidostyril (l. c.) läßt sich durch Schmelzen mit KOH oder Erhitzen mit rauchender H_2SO_4 hydrolysieren. Es entsteht das *ψ-Lutidostyril-5-carbonsäureamid*; es ist dimorph, harte Körner bildend, welche bei Umkrystallisation flache Nadeln liefern; ll. in W., F. 220—221° (227° korr.); l. in Alkalien unter B. von in Platten krystallisierenden Salzen. Wird nur schwer hydrolysiert. Sulfat, Nadeln, F. 209° (215° korr.), wl. in W. Acetylderivat, $C_{10}H_{12}O_2N_2$, weiße Nadeln, F. 279—280° (290° korr.). Aus dem Amid entsteht, am besten durch salpetrige S., die *ψ-Lutidostyril-5-carbonsäure* (VII.), Nadeln, F. 244° (252° korr.), zers. sich bei höherem Erhitzen in CO_2 und ψ-Lutidostyril. K-Salz, $K \cdot C_8H_6O_2N$, lange, flache Nadeln, F. 252° (korr.). Bei der Nitrierung der S. entsteht *3-Nitro-ψ-lutidostyril-5-carbonsäure* (VIII.), weiße, wl. Nadeln, F. 225—227° (korr.). Die Salze sind

VII. 

VIII. 

IX. 

orangefarben. Bei Reduktion in saurer Lsg. giebt die Lsg. mit $FeCl_3$ dieselbe braune

Färbung, wie das Aminoderivat von GUARESCHI's Verb. Erhitzt man die Nitrosäure auf 260°, bis die CO_2-Entw. aufhört, so erhält man *3-Nitro-ψ-lutidostyril* (IX.), Blättchen, F. 260° (korr.), wl. in W. Die Lsg. giebt nach der Reduktion mit $FeCl_3$ eine rötlichbraune Färbung.

Die von DUISBERG (LIEBIG's Ann. **213**. 174) durch Erhitzen von Acetessigester mit Überschuſs von NH_3 erhaltene Verb. erwies sich als ψ-Lutidostyril. (J. Chem. Soc. London **81**. 100—17. 4/1. London, S. W. Central Technical College. Chemical Department.) FAHRENHORST.

Edgar Wedekind, *Über einige cyklische, quartäre Ammoniumsalze.* (VII. Mitteilung über das fünfwertige Stickstoffatom; Fortsetzung von S. 210.) In Bezug auf die Frage, ob cyklische Tertiärbasen durch Umwandlung in quartäre [Anm. Über den Gebrauch der Bezeichnung „quartäre" an Stelle des bisher meist üblichen „quaternär" vgl. KEHRMANN, S. 253] Salze stets identische Prodd. liefern, wenn die beiden letzten Radikale in verschiedener Reihenfolge eingeführt werden, liegen schon Beobachtungen in der Piperidinreihe vor: MENSCHUTKIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1398; Z. physik. Ch. **17**. 227; C. **95**. II. 277) erhielt aus *N*-Äthylpiperidin + Jodallyl, sowie aus *N*-Allylpiperidin + Jodäthyl nach Überführung der Prodd. in das Chlorid ein identisches Pt-Salz; als C. DE BRERETON-EVANS (J. Chem. Soc. London **71**. 552; C. **97**. II. 132) *N*-Äthylpiperidin + Propyljodid, u. andererseits *N*-Propylpiperidin + Äthyljodid kombinierte, beobachtete sie ein Gemenge von enantiomorphen, monosymmetrischen Krystallen vom F. 276°. — Auf Grund der Erfahrungen, welche der Vf. an den asymm. gemischt-aromatischen Ammoniumsalzen gemacht hat, schien es jedoch denkbar, daſs die bisher eingeführten Radikale zu klein und einander zu ähnlich wären, um in den Ammoniumsalzen Verschiedenheiten hervortreten zu lassen. Er vereinigte deshalb einerseits *N*-Benzylpiperidin mit Jodessigsäureäthylester und andererseits Piperidinoessigsäureäthylester mit Benzyljodid. Trotzdem hierbei nur in der Kälte und unter Ausschluſs hydroxylhaltiger Solvenzien gearbeitet wurde, ergaben sich Krystalle vom gleichen F., die zwar in der Form (Tafeln und Prismen) verschieden, nach FOCK jedoch krystallographisch identisch waren. — Das gleiche Resultat wurde bei Anwendung der Bromide und der Methylester erzielt. — Auch als der symmetrische Piperidinring in den Kombinationen durch den schon an sich unsymmetrischen Tetrahydrochinolinring ersetzt wurde, blieb das Ergebnis negativ: Bei den Vereinigungsprodukten von *N*-Methyltetrahydrochinolin mit Allyljodid, bezw. *N*-Allyltetrahydrochinolin mit Methyljodid war der Habitus der Krystalle zwar ein anderer, krystallographisch und chemisch waren die beiden Kombinationen jedoch identisch. — Verss., gröſsere Radikale einzuführen, verliefen resultatlos, weil das *N*-Benzyltetrahydrochinolin nur eine äuſserst geringe Additionsfähigkeit für Jodalkyle besitzt. — Aus Tetrahydrochinolino-*N*-essigsäureäthylester + Jodmethyl und *N*-Methyltetrahydrochinolin + Jodessigsäureäthylester sind vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 527; C. **99**. I. 841) Prodd. von verschiedenem Zersetzungspunkt und abweichender Krystallform erhalten worden; jetzt hat sich jedoch gezeigt, daſs die „β-Kombination" ein Gemisch der α-Form mit einem seiner Natur nach noch nicht aufgeklärten Körper ist. — Ebenso wurde festgestellt, daſs die Einw. von Jodessigsäuremethylester auf Kairolin zu zwei Jodiden führt, von welchen das eine mit dem Jodmethylat des Tetrahydrochinolino-*N*-essigsäuremethylesters identisch ist (vgl. LIEBIG's Ann. **318**. 110; C. **1901**. II. 882.)

N-Benzylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester, $C_5H_{10}N(CH_2 \cdot C_6H_5)(J) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, bildet sich bei kurzem Stehen von 10 g *N*-Benzylpiperidin (Kp. 240 bis 245°) mit 12,2 g Jodessigsäureäthylester; Täfelchen aus A.-Ä. oder Chlf.-Bzl.; Tafeln aus k. Chlf. + Aceton, die beim Umkrystallisieren aus A. oder W. zum Teil prismatischen Habitus annehmen. — Das Vereinigungsprod. von Piperidinoessigsäure-

äthylester (Kp. 210—215°) mit Benzyljodid schied sich aus Chlf.-Bzl. oder Chlf. Aceton durchweg in prismatischen Nadeln ab. — Alle diese Krystallformen gehören dem monoklinen System an, zers. sich bei 193—194° und sind in w. A. oder W. ll. — *N-Benzylpiperidiniumbromidessigsäureäthylester*, $C_{16}H_{24}O_2NBr$. Krystalle aus Chlf.-Bzl.; Zersetzungspunkt 192—193°. — *Piperidino-N-essigsäuremethylester*, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$, aus 2 Mol. Piperidin und 1 Mol. Chloressigsäuremethylester in Bzl.; wasserklares, basisch riechendes Öl; Kp. 205—207°. — Vereinigt sich mit Benzylbromid innerhalb einiger Stunden zum *N-Benzylpiperidiniumbromidessigsäuremethylester*, $C_{16}H_{22}O_2NBr$. Krystalle aus Chlf.; zers. sich bei 193—194°. — *Benzylallylpiperidiniumbromid*, $C_5H_{10}N(CH_2 \cdot C_6H_5)(C_3H_5)Br$, aus N-Benzylpiperidin und Allylbromid innerhalb 5—6 Tagen entstehend; Prismen aus Aceton-Ä. oder A.-Ä.; Zersetzungspunkt 161°. — Bei der Darst. von *N-Allylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_5$, muſs man (vgl. Menschutkin, l. c.) 2 Mol. Piperidin auf 1 Mol. Allylbromid einwirken lassen, sonst erhält man, neben Piperidinhydrobromid vom F. 235°, ein Gemisch, das sich beim Destillieren unter Rauchentw. zers. — Das *N-Allyltetrahydrochinolin*, $C_9H_{10}N \cdot C_3H_5$, bildet sich aus Allylbromid (-jodid) u. Tetrahydrochinolin, sowie aus Chinolinjodallylat durch Reduktion mit Sn + HCl nur in sehr geringer Menge. Der letztere Weg führt zu einem reineren Prod.; hellgelbe Fl.; Kp_{755}. 264—266°. — Das Bromhydrat, $C_{12}H_{16}NBr$, krystallisierte aus der äther. Lsg. von je 1 Mol. Bromallyl und Tetrahydrochinolin innerhalb 8 Tagen aus; braune Krystalle aus A.; F. 164—165°. — Als 2 Mol. Base auf 1 Mol. Bromid einwirkten, wurde — im Unterschied zum Allylpiperidin — die Hälfte des Tetrahydrochinolins zurückgewonnen. — *Methylallyltetrahydrochinoliniumjodid*, $C_9H_{10}N(CH_3)(C_3H_5) \cdot J$. B. 1. Äquivalente Mengen Kairolin und Allyljodid bilden ein dickes, bald krystallinisch erstarrendes Öl; durchsichtige, gelbliche Prismen aus verd. A. oder wenig h. W.; Zersetzungspunkt 143°; ll. in w. W., A., Chlf. 2. Als 3—4 g *N*-Allyltetrahydrolin, vermischt mit 2—8 g Jodmethyl, 30 Stunden bei Zimmertemperatur stehen blieben, setzte der Sirup allmählich Krystalle ab; hellgelbe Tafeln aus 50%ig. A. oder viel W.; Zersetzungspunkt 143°. — Beide Krystallformen gehören dem monoklinen System an und sind nach Fock identisch. — Bei $2^1/_2$stündigem Erwärmen von 26,5 g Tetrahydrochinolin mit 25,3 g Benzylchlorid auf 100° entstand nur sehr wenig *N-Benzyltetrahydrochinolin*, $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; fächerförmige Nadeln aus A.; F. 36—37°; Kp_{35}. 218—222°; verbindet sich mit Allyljodid nur sehr langsam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 178—85. 18/1. 1902. [Dezember 1901.] Tübingen.) Stelzner.

J. O. Schlotterbeck u. **H. C. Watkins**, *Beiträge zur Chemie des Stylophorum diphyllum*. Die in der Überschrift genannte Papaveracee, in Nordamerika unter dem Trivialnamen „*Yellow poppy*“ oder „*Celandine poppy*“ bekannt, ist eine perennierende, krautartige Pflanze mit tiefgelben Blüten und eiförmigen Früchten. Aus der Stylophorumwurzel schied J. U. Lloyd ein Gemisch von Alkaloiden ab, das er „*Stylophorin*“ nannte; von Schmidt, Selle, Eykman u. Anderen, welche sich nach ihm mit den wirksamen Bestandteilen des Stylophorum beschäftigten, wird jedoch unter „Stylophorin“ ausschlieſslich das Hauptalkaloid dieser Pflanze verstanden, welches Schmidt und Selle später (Arch. der Pharm. **228**. 98) als identisch mit dem „Chelidonin“ aus Chelidonium majus erkannten. — Die Vff. durchfeuchteten 50 Pfund fein gepulverte Stylophorumwurzel, welche aus den Wäldern nordöstlich von Cincinnati stammte, mit 5%ig. wss. Ammoniak und extrahierten die an der Luft getrocknete M. mit Chlf. Die Chlf.-Lsg. hinterlieſs einen wachsartigen, dunklen Rückstand, dem durch h. verd. Essigsäure die basischen Bestandteile entzogen wurden. Das mit Chlf. erschöpfte Mark der Wurzeln wurde mit h. W. behandelt, wodurch die in der Droge vorhandenen Salze u. SS. — nunmehr an Ammoniak gebunden — in Lsg. gingen. — Aus der essigsauren Lsg. schied Ammoniak die Alkaloide als

dicken, grauweifsen Nd. ab, welcher in Eg. mit intensiver roter Farbe l. war. Die durch wiederholtes Umlösen aus Eg. u. Fällen mit Ammoniak gereinigten Alkaloide liefsen sich durch fraktioniertes, mehrere Monate hindurch fortgesetztes Umkrystallisieren aus Ä. trennen. — Als Hauptalkaloid des Stylophorum wurde das *Chelidonin* erkannt. Grofse monokline Krystalle aus Ä. vom F. 136°, welche die Erscheinung der „Tribolumineszenz" (vgl. TSCHUGAEFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1820; C. **1901**. II. 257) in besonders stark ausgeprägtem Mafse zeigen. Zerdrückt man die Krystalle mit einem Glasstab, oder schüttelt man ein mit denselben gefülltes Gefäfs, so läfst sich ein knisterndes Geräusch hören, und gleichzeitig sprühen viele Hunderte von intensiv blauweifsen Funken in der Flasche umher. Diese wohl durch Reibungselektrizität hervorgerufene Lichterscheinung ist so intensiv, dafs sie zu photographischen Zwecken verwertet werden konnte. Als eine Flasche mit Chelidoninkrystallen dicht vor einer lichtempfindlichen, mit einem Negativ überdeckten Platte geschüttelt wurde, liefs sich in kurzer Zeit ein Positiv erhalten. — Das Chelidonin ist optisch aktiv: $[\alpha]_D$ = +115,24° (in absolutem A.). Die von SCHMIDT und SELLE, sowie HENSCHKE (Arch. der Pharm. **226**. 624) aufgestellte Formel $C_{20}H_{19}O_5N + H_2O$, bestätigten die Vff. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}O_5N \cdot HCl$. Krystalle aus W. — Nitrat, $C_{20}H_{19}O_5N \cdot HNO_3$. Grofse Nadeln aus W. — Au-Salz, $C_{20}H_{19}O_5N \cdot HAuCl_4$. Violettrote, zu Rosetten vereinigte Krystalle aus A. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{19}O_5N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelblicher Nd., der sich unter Methylalkohol allmählich in seidenglänzende Nadeln umwandelt. — Das Chelidonin enthält keine Methoxylgruppen u. ist wahrscheinlich eine tertiäre Base, da sein durch vierstündiges Erhitzen mit Jodäthyl auf 130—140° erhaltenes Jodäthylat, $C_{20}H_{19}O_5N \cdot C_2H_5J$ (seidenglänzende Nadeln aus A. + Ä.), von Kali nicht verändert wird. — Mit dem WAGNER'schen Reagens entsteht ein schokoladenfarbiger Nd., der sich durch Methylalkohol in hellrote Nadeln des Trijodids, $C_{20}H_{19}O_5N \cdot HJ \cdot J_2$, u. fast schwarze Prismen des Pentajodids, $C_{20}H_{19}O_5N \cdot HJ \cdot J_4$, scheiden liefs.

Neben Chelidonin enthält das Stylophorum diphyllum ein neues, „*Stylopin*" genanntes Alkaloid, das sich von ersterem durch die geringe Löslichkeit seines Chlorhydrats und Sulfats in verd. SS. unterscheidet. — Nadeln der Zus. $C_{19}H_{19}O_5N$ aus Ä.; F. 202°; sll. in Eg., viel schwerer in verd. SS. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{19}O_5N \cdot HCl$. Nadeln aus W.; fast unl. in Salzsäure. — Pt-Salz, $(C_{19}H_{19}O_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelber, sich beim Umkrystallisieren dunkler färbender Nd. — Nitrat. Kleisterartig aussehende Büschel sehr feiner Nadeln. Mit Alkaloidreagenzien wurden folgende Ndd. erhalten:

Gerbsäure	unbedeutend, weifs
Kaliumwismutjodid	hellgelb, flockig
Kaliumkadmiumjodid	weifs
Bromwasser	gelb
Phosphorwolframsäure	weifs
Jodkalium	weifse Nadeln
Phosphormolybdänsäure	schmutzig weifs
Goldchlorid	lachs- bis ockerfarbig
Platinchlorid	weifs- bis hellgelb
Pikrinsäure	dunkelcitronengelb
Kaliumdichromat	gelb
WAGNER's Reagens	schokoladenbraun

Jodkalium fällt aus der essigsauren Lsg. einen aus weifsen Nadeln der Zus. $C_{19}H_{19}O_5N \cdot HJ$ (?) bestehenden Nd. — Das Stylopin ist gleich dem Chelidonin optisch aktiv: $[\alpha]_D$ = −315° 12′ in absol. A.; es enthält keine OCH_3-Gruppen und vereinigt sich mit Jodäthyl bei 130° zu dem Jodäthylat, $C_{19}H_{19}O_5N \cdot C_2H_5J$ (Büschel

feiner Nadeln aus A. + Ä.; F. 255°), das von Kali nicht zerlegt wird. — In kleinerer Menge enthielt Stylophorum diphyllum das schon in anderen Pflanzen aufgefundene *Protopin*, $C_{20}H_{19}O_5N$; Prismen aus A. + Chlf.; F. 204—205°; in Ammoniak mit gelber Farbe etwas l.; enthält keine Methoxylgruppen. — Perjodid. Weinrote Rosetten. — Mit dem Chelidonin scheidet sich aus der äther. Alkaloidlsg. in kleiner Menge eine *Diphyllin* genannte Substanz noch unbekannter Zus. aus, die nur sehr schwer rein zu erhalten war. Äufserst dünne Platten aus Ä., welche durch ihre Form und die Art, wie sie an den Wänden des Gefäfses haften, an Schmetterlingsflügel erinnern; F. 216°; das Hydrojodid ist amorph. — Das neue Alkaloid gab folgende Farbreaktionen:

Salpetersäure	langsam schmutziggelb, dann violett, rot, dunkelgrün, schliefslich rötlichbraun;
MARQUIS' Reagens	zuerst violettblau, dann weinrot;
ERDMANN's Reagens	gelblichgrün bis leuchtend grün;
FROEHDE's Reagens	tiefgrün, olivengrün mit blauem Rand, schliefslich gleichmäfsig blau.

In einer Menge von nicht mehr als 0,3 g liefs sich schliefslich noch ein fünftes Alkaloid isolieren, das mit dem *Sanguinarin* identisch sein dürfte. Aggregate weifser Platten aus Ä., die sich an der Luft rot färben; sll. in Ä.; die Salze sind glänzend rot gefärbt.

Der wss. Auszug aus dem Wurzelmark schied auf Zusatz von A. zunächst schmierige Substanzen ab, dann folgte in Gestalt voluminöser, halbkugelförmiger, aus feinen Nadeln bestehender MM. das K-Salz der *Chelidonsäure*, $CO<\begin{matrix}CH:C(COOH)\\CH:C(COOH)\end{matrix}>O$. — Weitere SS. liefsen sich im Stylophorum nicht auffinden. — Den alkalischen Fll., welche durch Ä. von den Alkaloiden befreit waren, entzog Aceton einen Farbstoff (gelblichrote Krystalle aus W.), welcher mit dem *Chelidoxanthin* von PROBST identisch zu sein scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 7—23. 18/1. 1902. [9/10. 1901.] School of Pharmacy. Ann Arbor. Mich.) STELZNER.

A. Pinner u. R. Schwarz, *Über Pilocarpin*. PINNER u. KOHLHAMMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2357; C. **1900**. II. 876) hatten durch Oxydation des Pilocarpins mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur eine *Piluvinsäure* genannte Säure von der Zus. $C_6H_{10}O_5$, durch Oxydation mit Chromsäure eine Säure $C_{11}H_{16}O_5N_2$ erhalten, welche durch weitere Oxydation mit $KMnO_4$ eine bei 145° schm. S. lieferte, deren Zus. sie zu $C_7H_{10}O_5$ annahmen. JOWETT (J. Chem. Soc. London **79**. 1331; C. **1902**. I. 211) erhielt nun durch Oxydation des Isopilocarpins in der von ihm schon beschriebenen Weise (J. Chem. Soc. London **77**. 851; C. **1900**. II. 482) ein Gemenge zweier homologen Laktonsäuren der Zus. $C_7H_{10}O_4$ u. $C_8H_{12}O_4$. Die Vff. gelangen jetzt auf Grund ihrer Unterss. zu dem Ergebnis, dafs die beiden SS. von JOWETT durch Wasseraufnahme in die beiden SS. von PINNER u. KOHLHAMMER übergehen, deren Zus. von ihnen um 2 H-Atome zu arm gedeutet worden war, und nun in $C_6H_{14}O_5$ und $C_7H_{12}O_5$ abzuändern ist. Im übrigen heben die Vff. hervor, dafs sie bei ihren neueren Verss. ihre sämtlichen früheren Beobachtungen bestätigt gefunden haben; so ergab das Studium der Einw. von Br bei Ggw. von H_2O u. bei höherer Temperatur auf Pilocarpin, dafs Bromcarpinsäure, $C_{10}H_{15}O_4N_2Br$, entstehe, während JOWETT bei gleicher Behandlung des Isopilocarpins Dibromisopilocarpinsäure, $C_{11}H_{14}O_4N_2Br$, erhielt. Aufserdem kannten die Vff. die von JOWETT für Isopilocarpin mitgeteilten Resultate bestätigen, jedoch war zur Ausführung der Verss. immer eine Revision der Bedingungen nötig.

Die Vff. haben die Oxydation des Pilocarpins in der Weise ausgeführt, dafs das

Alkaloid (10 g) mit der 20fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und mit einer 1%ig. Lsg. von $KMnO_4$ in Portionen, die 1 Atom O entsprachen, versetzt wurde. Die ersten 4 Atome konnten in ½—1 Stde. zugesetzt werden, das fünfte erforderte 5—6 Stunden Zeit. Die entstehende S. wurde in das Kaliumsalz verwandelt, das zur Darst. der übrigen Verbb. diente. Auch Isopilocarpin, das sich übrigens in erheblicherer Weise vom Pilocarpin unterscheidet, haben die Vff. nach demselben Verf. oxydiert und gefunden, daſs die ersten 3 O-Atome in kurzer Zeit, das vierte in 16 Stunden und das fünfte in mehr als 24 Stunden verbraucht sind; das Oxydationsprod. erwies sich zum gröſstenteil als Oxalsäure, daneben wurde eine S. erhalten, deren Amid bei 164° schmolz und bei der Analyse die Formel $C_9H_{12}O_3(NH_2)_2$ ergab.

Die aus Pilocarpin erhaltene S. liefert ein in glänzenden Nadeln krystallisierendes Amid der Formel $C_9H_{12}O_3(NH_2)_2$, F. 206°. Wl. in W. u. A., kaum l. in Ä. Rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +20{,}8°$ (0,4387 g Substanz in 16,2 g verd. A.). Oxalsäure wurde bei Oxydation des Pilocarpins nicht gefunden. — JOWETT erwähnt, daſs die Diamide der SS. $C_9H_{14}O_5$ u. $C_7H_{12}O_5$ leicht aus den Monoäthylestern seiner Laktonsäuren $C_9H_{12}O_4$ und $C_7H_{10}O_4$ durch wss. NH_3 erhalten werden, die Säuren $C_9H_{14}O_5$ und $C_7H_{12}O_5$ also ziemlich beständig sein müssen. Dagegen erwähnen die Vff., daſs Piluvinsäure im Vakuumexsikkator langsam H_2O abspalte. Die S. $C_7H_{12}O_5$ verliert beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt 1 Mol. H_2O. Das entstandene Produkt ist aber nicht mit der von JOWETT als *Pilopsäure* (englisch pilopic acid, S. 50 und 211 übersetzt *Pilopinsäure*) bezeichneten Verbindung $C_7H_{10}O_4$ identisch, da es zweibasisch ist und ein Bariumsalz der Zus. $C_7H_{10}O_5Ba$ oder $C_7H_8O_4Ba$ liefert. Aus der Verschiedenheit dieser beiden SS. folgt jedoch noch nicht die Verschiedenheit der beiden SS. $C_7H_{12}O_5$. Die S. $C_7H_{12}O_5$ war von PINNER und KOHLHAMMER *Isohydrochelidonsäure* genannt u. mit der Hydrochelidonsäure als identisch angenommen worden. Ein Vergleich ergab jedoch völlige Verschiedenheit beider. Durch die neue Auffassung, daſs die S. eine der Apfelsäure ähnliche Struktur besitze, erklärt sich auch ihr optisches Verhalten. Die Vff. schlagen jetzt für die S. ($C_7H_{12}O_5$) den Namen *Pilomalsäure* vor. Linksdrehend, $[\alpha]_D = -11{,}7$ in 9,225% wss. Lsg. — Da auch die Säure $C_9H_{14}O_5$ eine Oxydicarbonsäure ist, halten die Vff. den Namen *Piluvin*säure nicht mehr für zutreffend und schlagen für sie die Bezeichnung *Homopilomalsäure* vor. Die Laktonsäuren JOWETT's, $C_7H_{10}O_4$ u. $C_9H_{12}O_4$, sind dann als *Pilop-* und *Homopilopsäure* zu bezeichnen.

Isopilocarpin haben die Vff. durch ½—1stündiges Erhitzen des Pilocarpins auf 210—220° bereitet. Sie haben das Nitrat zur Feststellung der Reinheit dargestellt. $[\alpha]_D = +36{,}36°$; durch Kalium oder Natronlauge bildet Isopilocarpin eine Säure $C_{11}H_{18}O_3N_2$, Isopilocarpinsäure genannt. Sie läſst sich durch K_2CO_3 aus der Lsg. leichter in Form ihres K-Salzes isolieren als die entsprechende Pilocarpinsäure. Das isopilocarpinsaure K ist sll. in W. und A., wl. in Aceton und unl. in A. und Chlf. durch Zers. des Kaliumsalzes mit CO_2 erhält man die freie Isopilocarpinsäure (unl. in Chlf.), welche beim Eindampfen ihrer wss. Lsg. auf dem Wasserbade langsam in Isopilocarpin übergeht. Auch beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum findet allmähliche Zers. statt. Chloroplatinat, $(C_{11}H_{18}O_3N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, warzenförmige Krystalle. — Aus dem Kaliumsalz der Pilocarpinsäure läſst sich die freie S. nicht gewinnen; sie zers. sich sofort unter CO_2-Abspaltung in Pilocarpin. Pilocarpin u. Isopilocarpin geben mit $HgCl_2$-Verbb. der Formel $C_{11}H_{18}O_3N_2 \cdot HgCl_2$. F. der Pilocarpinverb. 145° (Erweichen bei 127°) F. der Isopilocarpinverb. 164°.

Einwirkung von Brom auf Pilocarpin und Isopilocarpin bei gewöhnlicher Temperatur u. bei Ggw. von W. in der Hitze. Die Vff. bestätigen die Verss. von JOWETT, daſs sich aus Isopilocarpin bei gewöhnlicher Temperatur *Dibromisopilocarpinperbromid*, F. 164°, bildet, welches mit dem von PINNER u. KOHLHAMMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1428; C. **1900**. II. 113) beschriebenen nicht identisch ist.

Dibromisopilocarpin aus dem Perbromid, F. 133°. Lange Nadeln; optisch-inaktiv in 6%ig. Acetonlsg. — Zur Aufklärung der Konstitution des Pilocarpins haben die Vff. das Verhalten desselben gegen Brom herangezogen aus dem sie unter Vorbehalt schliefsen, dafs im Pilocarpin keine Kohlenstoffdoppelbindung, dagegen wahrscheinlich eine Doppelbindung zwischen C u. N vorhanden ist. Durch Einw. von 2 Atomen Br auf Pilocarpin beide in Chlf.-Lsg., entsteht nämlich unter HBr-Entw. *Dibrompilocarpin*, $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2$. Im Widerspruch mit dieser Annahme steht jedoch die B. des Perbromids, $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2 \cdot HBr_2$, bei der Einw. von etwas weniger als 4 At. Br auf Pilocarpin. F. des Dibrompilocarpins 94° (früher 79°). Prismen aus verd. A. Optisch-aktiv. $[\alpha]_D = +31°9'$ (0,4204 g Substanz in 19,16 g A.). Unl. in verd. SS. die Formel wurde durch genaue Analyse bestätigt. — Durch Einw. von 10%ig. Barytwasser auf das Dibrompilocarpin entsteht sehr wahrscheinlich dibrompilocarpinsaures oder dibromisopilocarpinsaures Ba. Durch Essigsäure erhält man aus ihm eine bei 119—122° schm. Verb.

Bezüglich der Einw. von Br u. W. auf Pilocarpin beim Erhitzen bestätigen die Vff. die von Pinner u. Kohlhammer gemachte Beobachtung, dafs *Bromcarpinsäure*, $C_{10}H_{18}O_4N_2O$, entstehe. Prismen aus h. W. F. 209° (früher 194°). Linksdrehend, $[\alpha]_D = -90,5°$ (1,085 g Substanz in 16,48 g A.). — Aus Isopilocarpin bildet sich durch Einw. von Br u. W. bei 100° *Dibromisopilocarpinsäure*, $C_{11}H_{14}O_4N_2Br_2$, neben öligen Prodd. Glänzende Nadeln aus W. oder verd. A., erweichen bei 215°, zersetzen sich bei 224°. Rechtsdrehend. — Die Thatsache, dafs die gleiche Bk. (Br und W. bei 100°) aus Isopilocarpin eine Verb. mit unveränderter C-Zahl, aus Pilocarpin dagegen eine um 1 C ärmere Verb. entstehen läfst, bringen die Vff. zur Ansicht, dafs ein C-Atom beim Pilocarpin exponierter sein mufs. Ein ähnlich verschiedenes Verhalten zeigt sich gegenüber der Wirkung der Chromsäure.

Pinner u. Kohlhammer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2363; C. **1900**. II. 876) erhielten durch Oxydation von Pilocarpin mit Chromsäure eine *„Pilocarpoësäure"* genannte Verb. der Formel $C_{11}H_{16}O_5N_2$. Die Vff. verwahren sich nun gegen die Unterstellung von Jowett, der Isopilocarpin oxydierte, dafs Pinner und Kohlhammer eigentlich nur ein Gemisch von Pilocarpin und Fettsäuren in Händen hatten. Sie haben die Verss. von Pinner u. Kohlhammer wiederholt und auch auf Isopilocarpin ausgedehnt und dabei völlig verschiedenes Verhalten der beiden Alkaloide beobachtet. Isopilocarpin lieferte, in schwefelsaurer Lsg. mit Chromsäure oxydiert, neben CO_2 eine nach Fettsäure riechende Fl., die sich nicht weiter verarbeiten liefs. Erst nach siebentägigem Erhitzen mit überschüssiger Chromsäure war alles Isopilocarpin oxydiert. Pilocarpin dagegen liefert schon nach sechsstündigem Erhitzen mit Chromsäure in schwefelsaurer Lsg. die als Bariumsalz isolierte S. $C_{11}H_{16}O_5N_2$. Das Bariumsalz liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ die Säure $C_7H_{12}O_5$ (früher $C_7H_{10}O_5$ beschrieben), F. 145°, neben Oxalsäure.

Eine zur Aufhellung der Konstitution des Pilocarpins vielleicht sehr verwertbare Thatsache ist die Auffindung einer Verb. unter den Oxydationsprodd. des mit $KMnO_4$ zersetzten Pilocarpins, welche die prozentische Zus. und die Eigenschaften des *Methylharnstoffs*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, besitzt; die Vff. hoffen, die Identität ihrer Verb. mit letzterem aufser Zweifel zu setzen. — Jedenfalls geben Pilocarpin und Isopilocarpin durch chemische Mittel verschiedene N-haltige Abbauprodd., während die N-freien identisch sind. — Schliefslich ist es den Vff. gelungen, Pilocarpin krystallisiert zu erhalten. Lange Nadeln. F. 34°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 192—210. 18/1. 1902. [27/12. 1901.] Berlin.) Hönigsberger.

Leo Langstein, *Der Befund von Chitosamin und einer Kohlehydratsäure unter den Spaltungsprodukten des Serumalbumins.* Vf. hat (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 259; C. **1901**. II. 1024) gezeigt, dafs aus der durch Alkalispaltung von

Serumalbumin und nachfolgende Alkoholfällung gewonnenen sirupösen M. bei Zers. mit 5%ig. H_2SO_4 *Chitosamin*, dagegen bei Zers. mit $^1/_2$—1%ig. HCl eine Kohlehydratsäure entsteht, welch' letztere die Molisch'sche Rk. sehr stark giebt, ammoniakalische Silberlsg., aber nicht Fehling's Lsg. reduziert und ein unl. Barytsalz liefert. Vf. führt diese Daten nochmals an und berichtet über weitere Verss. zur Isolierung der Kohlehydratsäure. Dieselbe wurde in neutraler Lsg. mittels Bleiessig ausgefällt und in ihr Calciumsalz übergeführt und dann aus dem letzteren durch K_2CO_3 das Kaliumsalz dargestellt. Bei der Benzoylierung dieses Kaliumsalzes wurde das *Kaliumsalz einer benzoylierten N-haltigen Kohlehydratsäure* erhalten. Zus.: C 58,17%, H 5,24%, N 2,45%, Asche 5,99%. Gelbliche Krystallkugeln von strahligem Gefüge. — Die Säure ähnelt dem von Leathes (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **43**. 245; C. **1900**. I. 45) aus Ovarialcolloid dargestellten Kohlehydrat, unterscheidet sich von demselben aber durch die Unfähigkeit, Fehling'sche Lsg. zu reduzieren und ein Osazon zu bilden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 176—78. 18/1. [6/1.] Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) Burian.

Physiologische Chemie.

H. Salkowski, *Zur Kenntnis der Usninsäure. Zirkularpolarisation anderer Flechtenstoffe.* II. Vf. berichtet über die optischen Eigenschaften einiger Flechtenstoffe, die er seit seiner ersten Mitteilung (Liebig's Ann. **314**. 97; C. **1901**. I. 330) untersucht hat. Er korrigiert dabei die a. a. O. gemachte Angabe, dafs *Usninsäure* aus Usnea longissima Ach. linksdrehend sei (s. dazu Hesse, J. pr. Chem. [2] **63**. 522; C. **1901**. II. 489) dahin, dafs die aus dieser Spezies dargestellte S. thatsächlich rechts dreht. d-Usninsäure ist ferner enthalten in Usnea cornuta Körb. u. Parmelia sinuosa Sm., l-Usninsäure wurde in Cladonia destricta Nyl., Cladonia uncialis L., Cladonia incrassata Flk. und Placodium crassum Huds. nachgewiesen.

Von anderen Flechtenstoffen sind rechtsdrehend: *Rhizocarpsäure* aus Acarospora chlorophana Wahlbg. ($[\alpha]_D^{20} = +108°$ in Chlf.) u. das *Leprarin* aus Lepraria latebrarum Ach. ($[\alpha]_D^{17} = +13{,}4°$ in Chlf.), linksdrehend dagegen *Stictaurin* aus Sticta aurata ($[\alpha]_D^{17} = -9{,}9°$ in Chlf.) und *Placodiolin* aus Placodium chrysoleucum ($[\alpha]_D^{17} = -238{,}4°$). Als inaktiv erwiesen sich *Glomellsäure* aus Parmelia glomellifera Nyl. und *Stereocaulsäure* aus Stereocaulon alpinum Laurer.

Weiterhin weist Vf. nach, dafs Hesse's *Usnidinsäure*, $C_{18}H_{18}O_8$, F. 195°, die auf dieselbe Weise gewonnen wurde, wie Vf.'s *Usnetinsäure*, $C_9H_8O_4$, resp. $C_9H_{10}O_4$, F. 197°, (Liebig's Ann. **314**. 109; C. **1901**. I. 331) mit dieser letzteren identisch ist. Da die Namen Usnetinsäure und Usnetol — mit diesem bezeichnete Vf. ein phenolartiges Spaltungsprod. der S. — schon früher für andere Körper gebraucht worden sind, so beabsichtigt Vf., beide Verbb. endgültig erst dann zu benennen, wenn er die aus Usninsäure durch Schmelzen mit KOH entstehende S. eingehend untersucht und die Angaben Paternò's nachgeprüft hat. (Liebig's Ann. **319**. 391—99. 9/1. 1902. [16/10. 1901.] Münster i. W. Chem. Inst. d. Kgl. Akad.) Helle.

O. Brefeld, *Versuche über die Stickstoffaufnahme bei den Pflanzen.* Aus den Unterss. Hellriegel's ist bekannt, dafs die Leguminosen unter Vermittelung der Knöllchenbakterien den freien N zu assimilieren vermögen. Man weifs auch von anderen Pflanzen, dafs sie ohne organischen N erhalten werden können, wenn sie von bestimmten Pilzen bewohnt werden. Vf. stellte die Vermittelungsrolle der Ustilagineen bei Gramineen fest. Die Verss. wurden in Glastöpfen mit sterilem Glassande ausgeführt, der die nötigen mineralischen Nährstoffe erhielt. In der einen Serie wurde N zugesetzt, in der anderen nicht. Zu den Verss. diente Panicum miliaceum mit Ustilago destruens, Sorghum saccharatum mit Ustil. sorghi u. Setaria

italica mit Ustil. setariae. Das Resultat war die Erkenntnis, daſs die Nährpflanzen ohne N-Verbb. nicht zu existieren im stande waren, und daſs die Brandpilze ihnen keinen N zu liefern vermögen. Ganz das gleiche Ergebnis lieferten auch Unterss. mit anderen Pilzen, auf die Vf. noch zurückkommen will. (Jahresb. Schles. Ges. f. vaterl. Kult. Sitz. d. zool.-bot. Sekt. 15/12. 1901; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 24—25. 4/1. 1902. Ref. LINDAU.) PROSKAUER.

Berthelot und **G. André**, *Bemerkungen über die Bildung der Säuren in den Pflanzen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 67—70. Januar. — C. **1901**. II. 1087.) HESSE.

Gabriel Bertrand, *Über die Darstellung des Boletols.* Vf. hat vor kurzem (vgl. S. 326) mitgeteilt, daſs sich aus den Boletusarten, deren Fleisch an der Luft blau wird, ein N-freies krystallisiertes Chromogen, das *Boletol*, gewinnen läſst, welches durch Oxydationsfermente (bei Ggw. von Luft-O_2 u. von Alkalimetallen oder alkal. Erdmetallen) gebläut wird und vermutlich den Charakter einer Phenolsäure besitzt. — Das Boletol ist nur in kleinen Mengen (0,005—0,010%) in den Pilzen enthalten und wird auf folgende Weise dargestellt. Die frischen Pilze werden zur Zerstörung der Oxydasen und zur Auflösung des Boletols in sd. A. geworfen und $^1/_2$ Stunde lang damit gekocht. Die alkoh. Lsg. wird mit neutralem und ein wenig basischem Bleiacetat ausgefällt und der das Boletol enthaltende Bleind. in wenig 10%iger k. Salzsäure suspendiert, wobei ein Teil des Boletols in letztere übergeht. Die abfiltrierte salzsaure Fl. wird mehrmals mit Ä. ausgeschüttelt; beim Abdestillieren des Ä. hinterbleibt das Boletol als blutroter Sirup, der durch Auflösen in k. W. und Einengen der wss. Lsg. im Vakuum zur Sirupsdicke gereinigt wird. Das Boletol krystallisiert dann entweder spontan oder nach Zusatz von Salzsäure, welche der krystallisationshemmenden Wirkung der Verunreinigungen entgegenwirkt. Ein groſser Teil des Boletols ist aber, in den Fetten gel., bei dem von der salzsauren Fl. abfiltrierten Bleichloridnd. zurückgeblieben. Zur Extraktion dieses Teiles wird nun auch der Bleind. mit Ä. behandelt, wobei das Boletol samt den Fetten in Lsg. geht. Nach dem Abdestillieren des Ä. wird das Boletol durch h. W. von den Fetten getrennt. — Rotgefärbte feine Nadeln, ll. in Ä., wl. in k. W., ll. in h. W., aus welchem beim Erkalten das Boletol nicht wieder ausfällt. Die verd. wss. Lsg. ist goldgelb bis strohgelb gefärbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 124—26. 13/1.) BURIAN.

Alfred Daniel Hall u. **Francis Joseph Plymen**, *Die Bestimmung der wirksamen Pflanzennahrung in Böden mittels verdünnter Lösungsmittel.* (J. Chem. Soc. London **81**. 117—44. 4/1. Wye. South Eastern Agricultural College. — C. **1902**. I. 216.) FAHRENHORST.

Berthelot, *Über die Absorption des freien Sauerstoffs durch den normalen Harn.* (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 5—21. Januar. — C. **1900**. II. 984.) HESSE.

Berthelot, *Bemerkungen über die Acidität des Harns.* (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 21—28. Januar. — C. **1900**. II. 985.) HESSE.

Berthelot, *Über die Acidität einiger tierischer Absonderungen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 28—39. Januar. — C. **1901**. II. 553.) HESSE.

Edwin Ackermann, *Über gebrochenes Melken.* In der Litteratur widerstreiten sich die Angaben über die Veränderungen des Fettgehaltes der Milch beim gebrochenen Melken. Eine Reihe von Analytikern hat eine ununterbrochene Zunahme des Fettes vom Anfang bis zum Ende des Melkens konstatiert, während S. HOFMANN zwei Kurven erhielt, welche dem Wechsel der Zitzen beim Melken entsprechen, und deren Anfangs- und Endpunkte in annähernd gleicher Höhe liegen. Vf. hat zur Klärung dieses Widerspruchs Verss. angestellt, welche durchaus die Angaben HOF-

MANN's bestätigen, u. deren Ergebnis er dahin zusammenfaſst: Der Satz, daſs beim gewöhnlichen Melken der Fettgehalt der Kuhmilch von Anfang bis zu Ende ununterbrochen steigt, ist nicht richtig. Er ist richtig für das Melken der Ziege. Jede Zitze liefert einzeln eine Milch, deren Fettgehalt normalerweise von Anfang bis zu Ende des Melkens ununterbrochen steigt. Werden, wie gewöhnlich, die Zitzen paarweise, sei es links-rechts oder kreuzweise gemolken, so zeigt die Milch nach dem Ausmelken des ersten Zitzenpaares ein Maximum an Fettgehalt, wird dann beim zweiten Zitzenpaar wieder fast so schwach, wie beim Beginn des Melkens, und steigt von neuem bis zum zweiten Maximum. Umgekehrt verhält es sich mit der D. Die Anfangsminima für den Fettgehalt der Milch aus den einzelnen Zitzen zeigen geringe Unterschiede in dem Sinne, daſs jedes folgende Minimum etwas höher einsetzt, als das vorhergehende. (Chem.-Ztg. **25**. 1160—62. 25/12. 1901. Genf.) WOY.

Franz Hamburger, *Biologisches über die Eiweiſskörper der Kuhmilch und über Säuglingsernährung*. Kaninchenserum, durch Kuhmilchalbumininjektionen gewonnen, fällt nur Albumin, nicht Caseïn; das durch Caseïninjektionen gewonnene Serum fällt nur Caseïn. Das Albumin wurde vom Caseïn nach den SCHLOSSMANN'schen Angaben mittels Filtration durch ein Thonzellenfilter getrennt. Der Milch und dem Blutserum des Rindes sind Stoffe gemeinsam, die sie als der Gattung Rind angehörig kennzeichnen. Caseïn und Albumin der Kuhmilch sind sicher zwei voneinander, auch durch die biologische Methode nachweisbar verschiedene Körper, im Gegensatz zu der von anderen angenommenen Einheitlichkeit der Milcheiweiſskörper.

Schlieſslich beleuchtet Vf. die Säuglingsernährung vom Standpunkte der Thatsachen u. Theorien, die wir in den letzten Jahren auf dem Gebiete der biologischen Forschung kennen gelernt haben. (Wien. klin. Wchschr. **14**. 1202—4. Gras. Inst. f. exper. Pathol. u. Univ.-Kinderklinik.) PROSKAUER.

Edward Schunck, *Veränderungen des Chlorophylls beim Durchgang durch den Tierkörper*. Die Unters. des Kotes einer ausschlieſslich mit Grünfutter ernährten Kuh ergab, daſs Chlorophyll nicht unverändert in den Kot übergeht; die aus dem alkoh. Extrakt gewonnene Ätherausschüttelung war rein gelb gefärbt u. zeigte nicht das Absorptionsspektrum des Chlorophylls. Dagegen lassen sich andere Substanzen nachweisen, die als Derivate des Chlorophylls aufgefaſst werden müssen und wohl durch Einw. von SS. oder anderen Agenzien des Tierkörpers entstanden sind. Eine dieser Substanzen ist nach ihrem Absorptionsspektrum wahrscheinlich mit *Phylloxanthin* identisch. Eine ähnliche vom Vf. *Skatocyanin* genannte Substanz wird aus dem Auszug des abgepreſsten Kotes mit k. Chlf. oder durch Behandeln des Nd., der beim Abkühlen des mit sd. A. erhaltenen Extraktes entsteht, mit sd. Chlf. gewonnen. Sie bildet kleine, metallisch glänzende Krystalle, die bei durchscheinendem Licht blaſsbraun, bei reflektiertem purpurblau sind und sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen oder zu sublimieren zersetzen, ist fast unl. in sd. A., Ä., CS_2 und Bzl., l. in Chlf., in sd. Eg. und Anilin und besitzt in Chlf., Eg. und konz. H_2SO_4 charakteristische Absorptionsspektra. Als Zersetzungsprod. des Chlorophylls ist dieser Körper bisher auſserhalb des Tierkörpers nicht beobachtet worden. Es wurde nur aus dem Kot von lediglich mit Grünfutter gefütterten Herbivoren erhalten. Vf. berichtet des weiteren über einige andere aus dem Kuhkot dargestellte Prodd., ihre Herkunft ist indessen zweifelhaft. (Chem. News **85**. 1—3. 6/1. 1902. [Royal Soc. 12/12. 1901.*].) MACH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Salkowski, *Erwiderung an Fr. Kutscher.* Vf. weist die Ansprüche KUTSCHER's (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 419; C. **1901**. II. 140) auf die Urheberschaft des Verf. zur *Autodigestion der Hefe*, sowie die Einwände von KUTSCHER gegen des Vf.'s Auffassung der Wirkungsweise des *Hefetrypsins* zurück. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 158 bis 161. 23/12. [24/11.] 1901. Berlin.) BURIAN.

A. Rosenstiehl, *Über die Einwirkung von Gerbstoffen und Farbstoffen auf die Aktivität der Hefen.* Vf. hat bereits nachgewiesen, daſs durch die Gerbstoffe des Äpfelsaftes zwar die Gärkraft, nicht aber die Vermehrungsfähigkeit der Hefen vernichtet wird. Ähnliches gilt nun auch für gewisse Farbstoffe. Sterile und klare rote Traubenmoste, nach einem eigenen Verf. vom Vf. hergestellt, zeigen bei der Vergärung durch Hefe eine deutliche Entfärbung. Ein Teil der letzteren beruht auf einer Reduktion des Farbstoffes durch die Hefe und ist deshalb vorübergehend, indem sich in dem abgegossenen Wein der Farbstoff durch Oxydation regeneriert. Ein anderer Teil der Entfärbung ist dagegen dauernd, und kommt durch eine Fixierung des Farbstoffes auf der Hefe zustande, wodurch die letztere tiefrosa gefärbt erscheint. Solche gefärbte Hefe zeigt nun ein herabgesetztes Gärvermögen, ohne daſs ihre Vermehrung beeinträchtigt wäre. Vf. sieht in den nahen chemischen Beziehungen zwischen den Gerbstoffen (als Pyrogallolderivaten) und den Farbstoffen des Weines (als Phloroglucinderivaten) die Ursache für die Ähnlichkeit ihrer Einw. auf die Hefe. In beiden Fällen soll die lebende Substanz der Hefe dadurch, daſs sie mit den betreffenden Stoffen eine chemische Verb. eingeht, an dem normalen Funktionieren gehindert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 119—22. 13/1.) BURIAN.

F. Bordas, *Apparat zur Anreicherung der Bakterien aus Wasser.* Vf. filtriert mehrere Liter W. mit Hilfe einer Luftpumpe durch eine passende Filterscheibe und sammelt so die Keime aus gröſseren Flüssigkeitsmengen an. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 446—47. 15/12. 1901.) WOY.

Otto Papenhausen, *Über das Vorkommen von Bakterien im destillierten Wasser.* Vf. berichtet über die Isolierung von 10 Bakterienarten aus 50 Proben destilliertem W. verschiedener Abstammung. Er benutzte für diesen Zweck die gewöhnliche Fleischwasserpeptongelatine. Jedoch giebt es im destillierten W. auch Bakterienarten, die auf letzterer nicht zur Entw. gelangen können. Vf. glaubt, daſs das destillierte W. denjenigen Bakterien, welche sich namentlich am Lichte in ihm entwickeln, seine Zunahme an organischer Substanz verdanke. Von den 10 Arten waren übrigens nur wenige im stande, sich im destillierten W. weiter zu entwickeln. (Pharm. Ztg. **46**. 1004—5. 18/12. 1901.) PROSKAUER.

Ed. v. Freudenreich, *Über die Rolle des Milchzuckers bei der Käsereifung.* Vf. unters. zunächst, wie sich die Reifung des Käses in Abwesenheit von Milchzucker gestaltet. Hierbei ergab es sich, daſs von letzterem ausgewaschener Käse nach der Reifung, besonders durch die Entw. colliartiger Bakterien, schlechten Geschmack annahmen. Wie noch weitere Verss. schlieſsen lieſsen, scheint das Fehlen des Milchzuckers dem Bakt. coli Gelegenheit zur starken Entw. zu geben. Der Milchzucker spielt eine schützende Rolle, indem er das Wachstum nützlicher Milchsäurefermente begünstigt, jedoch kann ein zu hoher Gehalt an demselben eine übertriebene Säureproduktion zur Folge haben.

Die in der Arbeit verzeichneten Resultate zeigen die Wichtigkeit der Ggw. von

Milchsäurefermenten bei der Käsereifung, denn nicht die Abwesenheit des Milchzuckers als solchen hat die Entw. des schädlichen Colibakteriums befördert, da er ja auch in Ggw. von Milchzucker gut gedeiht, sondern wohl nur das anfängliche Fehlen einer Konkurrenz der Milchsäurefermente. Die Verss. sprechen nicht dafür, daſs die Tyrothrixbacillen bei der Reifung eine nennenswerte Rolle spielen, denn selbst unter diesen für ihre Entw. eher günstigen Bedingungen ist ihre Ggw. von keinem Vorteile begleitet gewesen. (Milch-Ztg. **30**. 820—22. 28/12. 1901; Bakt. Lab. der schweiz. landw. Vers.- u. Unters.-Anstalten. Bern.) PROSKAUER.

L. Schmelck, *Zur Kenntnis der Leichenverwesung.* Bei Ausgrabung eines etwa 50 Jahre alten, 2 m unter der Erdoberfläche liegenden Sarges zeigte sich derselbe mit W. gefüllt. Von der Leiche waren nur Skelettteile und einige verkohlte Reste von Kleidern übrig. In drei der entnommenen Wasserproben fand Vf. die Bakterienanzahl von 25—95. Das W. enthielt Gramme in 1000 ccm: 0,404 Abdampfrückstand, 0,303 Glührückstand, 0,209 $CaSO_4$, 0,024 $(PO_4)_2Ca_3$, 0,023 $CaCO_3$, 0,027 NaCl, 0,0043 Sauerstoffverbrauch nach KUBEL, NH_3 u. N_2O_5 nicht nachweisbar. (Chem.-Ztg. **26**. 11. 1/1. Christiania.) WOY.

Hashimoto, *Zwei neue milchsäurebildende Kugelbakterien.* In mangelhaft sterilisierter Milch fand Vf. einen „Haufen- u. einen Kettenmikrococcus", welche Milch unter B. von S. zum Gerinnen bringen können. Der Mitteilung über die Eigenschaften dieser beiden Bakterienarten geht eine Übersicht über die morphologischen und biologischen Merkmale der bisher beschriebenen Milchsäure bildenden Kugelbakterien voraus, die Vf. einteilt in „einfache Mikrokokken" u. Streptokokken mit den Unterarten „Gelatine verflüssigende" und „Gelatine nicht verflüssigende" Arten. Der vom Vf. isolierte, zur ersten Gruppe gehörige Coccus bildet auf Traubenzuckeragar kein Gas u. aus Milchzucker d-Milchsäure. Der Streptococcus ist ebenfalls kein Gasbildner u. erzeugt die gleiche Milchsäure. Der erstere ist mit dem Mikrococcus acidi paralactici liquef. Halensis Kozai mindestens sehr nahe verwandt, wenn nicht identisch damit; den Streptococcus nennt Vf. Streptococcus acid. paralact. non liquef. (Halensis). (Hygien. Rdsch. **11**. 821—34. Tokio. Hyg. Inst. Halle.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Riva, *Bemerkungen über die Anwendbarkeit von Flüssigkeiten für die annähernde Bestimmung der Brechungsindizes der Mineralien.* Die Vergleichung der

	I.	II.		I.	II.
Lavendelöl	1,4650	1,4644	Wintergreenöl	1,5363	1,5365
Cedernöl	1,4738	—	Mandelöl	1,5396	1,5412
Wachholderöl	1,4850	1,4855	Anisöl	1,5562	1,5563
Fenchelöl	1,5090	1,5095	Mischung: Nelken-Zimmtöl . .	1,5590	—
Mischung: Lavendel-Fenchel-Zimmtöl .	1,5170	1,5178	Mischung: Nelken-Zimmtöl . .	1,5750	1,5751
Mischung: Lavendel-Nelken-Zimmtöl .	1,5208	1,5193	Zimmtöl (Goa)	1,5840	1,5830
Nelkenöl	1,5270	1,5280	Zimmtöl (Ceylon) . . .	1,6033	1,5980
Mischung: Nelken-Zimmtöl . .	1,5347	1,5336			

Brechungsindizes geschah vermittelst einer über dem Polarisator angebrachten Irisblende nach der BECKE'schen Methode. Für derartige Unterss. sind Fll. auszuwählen, deren Brechungsindex ziemlich lange unverändert bleibt, und dann ist die Tempera-

tur zu berücksichtigen. Am ratsamsten für den Petrographen sind Öle. Die obige Tabelle giebt unter I. die Brechungsindizes einer Reihe von Ölen und unter II. dieselben nach 3—6 Monaten, in beiden Fällen bei 18°. Die Temperaturkoeffizienten der Öle liegen zwischen 0,00043 und 0,00050 für 1° (zwischen +5° u. +30° C. ca.), betragen im Mittel also etwa 0,00045.

Für höhere Brechungsexponenten dient Monobromnaphtalin u. THOULET'sche Lsg., bei letzterer mufs aber der Brechungsindex öfter wiederbestimmt werden. Die mit den Ölen ermittelten Brechungsindizes von Feldspäten aus den Phlegräischen Feldern stimmten sehr gut mit denen überein, die durch das ABBE-PULFRICH'sche Refraktometer ermittelt wurden. Aus dem Vergleich mit bereits bekannten Feldspäten kann man natürlich auch auf die Stellung von neu untersuchten schliefsen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **9**. II. 170—76. 206—9; Rivista di Mineralogia etc. **26**. 21 bis 34; Z. Krystall. **35**. 501—3. Ref. RIVA.) ETZOLD.

G. Boeris, *Über den Perowskit von S. Ambrogio im Susathale (Piemont).* In der chloritischen Substanz, welche die Granatmassen von dem umgebenden Serpentin trennt, finden sich einzeln oder gruppenweise, mangelhaft ausgebildete, meist kleine Perowskithexaeder. Spaltbarkeit nach {100}. Härte 5—6. D. 3,98. Diese gelbbraun bis schwarzen, selten honiggelben Krystalle haben die Zus.:

TiO_2	FeO	CaO	Summe
58,63	0,86	40,29	99,78.

Diese Zahlen entsprechen recht gut $CaTiO_3$. Begleitmineralien sind Chlorit, Apatit, Ilmenit und Magnetit. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **9**. I. 52—55; Z. Krystall. **35**. 497. Ref. RIVA.) ETZOLD.

G. d'Achiardi, *Pleochroismus und Polychroismus in dem Elbaner Turmalin.* Vf. widerspricht AGAFONOFF's (Z. Krystall. **31**. 64) Meinung, dafs der Pleochroismus des Elbaner Turmalins durch beigemengtes Pigment verursacht werde. Es finden sich ganz reine, in verschiedener Weise gefärbte Krystalle stark pleochroitisch und pleotransparent, deshalb ist es nicht nötig, für die Erklärung der mit der Richtung verschiedenen Absorption an beigemengte Pigmente zu denken. AGAFONOFF's Erklärung stimmt für Korund, Quarz, Zirkon, Topas, deren Moleküle ganz farblos sind, dem Turmalin aber ist die Färbung in der Konstitution der Substanz selbst, welche das Mineral bildet, eigen, man hat Moleküle, welche teils farblos, teils in verschiedener Weise gefärbt sind, welche aber immer idiochromatisch und immer mit einander in isomorpher Verb. sind. Je mehr in einer Molekularassociation Moleküle vorkommen, welche verschiedene Absorption zu geben geeignet sind, um so mehr erscheint der isomorphe Komplex pleochroitisch oder pleotransparent. Bezüglich des Pleochroismus der Elbaner Turmaline findet Vf. seine (Z. Krystall. **26**. 211; **30**. 201) u. PELIKAN's (Z. Krystall. **30**. 511) Resultate bestätigt, nämlich dafs 1. das Wachstum sowohl senkrecht als parallel zur Axe stattfand, 2. die Krystalle in den Rhomboeder- u. Prismenflächen nicht gleich schnell wuchsen, u. 3. bestimmte Substanzen sich nur auf den Rhomboederflächen absetzten. (Soc. Toscana di Sc. Nat. Pisa 1900. Proc. Verb. **12**. 33—37; Z. Krystall. **35**. 510. Ref. Riva.) ETZOLD.

F. Sestini, *Wirkung des Wassers auf natürliche Metasilikate.* Behandelt man zerkleinerte Krystalle des Augits vom Vesuv 12—24 Stunden mit destilliertem W., so reagiert dasselbe alsdann stark alkal. In zwei Glasflaschen von je 1 l Volum wurden 280 g zu Stücken von 1—2 mm Durchmesser zerkleinerter Augit gebracht, in die eine wurden vor dem hermetischen Verschliefsen 750 g destilliertes W. geschüttet, in die andere CO_2 und mit CO_2 gesättigtes W. Beide Flaschen wurden 50 Stunden lang in starker Bewegung gehalten. Im ersten Fall wurden nach dem

Vers. 3,52 g feines Pulver und 0,161 g gelöste Substanz, im zweiten 3,35 g feines Pulver und 0,2668 g an l. Teilen gefunden. Dieser l. Teil hatte die Zus. 1. und 2. Im 2. Falle waren die Alkalien u. die Schwefelsäure bedeutend höher als im ersten. Durch Kontrollvers. wurde die Möglichkeit ausgeschlossen, daſs das Gelöste zum Teil aus dem Glase stammen könne. Das feine Pulver bestand aus sehr kleinen Augitsplittern und einer weiſsen Substanz, welche sich in HCl und H_2SO_4 löst und relativ mehr Al_2O_3 und Fe_2O_3 enthält als der Augit. Das W. zersetzt also bei gewöhnlicher Temperatur den Augit in ein weiſses, unl. Al-Silikat und in l. Teile, welche zum gröſsten Teile aus einem Orthosilikat von Ca u. Mg mit FeO bestehen. Diese Substanzen verwandeln sich durch CO_2 und O in Carbonate und Fe_2O_3 und dann in flockige Kieselsäure. 20 g Diopsid bei 105° mit 2 l W. 50 Stunden lang in derselben Weise wie der Augit behandelt, gaben 0,0476 g Lösliches von der Zus. 3. Dasselbe Quantum Tremolit lieferte 0,0920 g Lösliches von der Zus. 4. Vf. schlieſst: Die natürlichen Metasilikate werden vom W. bei gewöhnlicher Temperatur (0—25°) zum Teil unter B. von zwei Reihen von Verbb. zersetzt. In der einen finden sich im W. l. Ca-Mg-Silikate, in der anderen unl. Mischungen von Al-Silikaten mit Fe_2O_3 etc.:

	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Cl	SO_3	Na_2O	K_2O	CO_2 g
1.	0,0243	0,0043	0,0271	0,0140	Sp.	sehr kleine Spuren			
2.	0,033	0,0195	0,0246	0,036	Sp.	—	—	—	nicht best.
3.	0,007	0,0018	0,0146	0,0058	—	—	—	—	—
4.	0,0068	0,0014	0,0194	0,0160	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	—

(Atti Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa 1900. Proc. Verb. **12**. 127—36; Z. Krystall. **35**. 511—12. Ref. Riva.) Etzold.

G. d'Achiardi, *Geokronit vom Val di Castello bei Pietrasanta (Toskana).* Krystalle aus dem Bergwerk Zulfello hatten die mittlere Zus.:

Pb	As	Sb	S	Summe
70,02	4,47	7,78	17,57	99,84.

Dieselbe entspricht der durch die Formel Pb_5AsSbS_8 geforderten ziemlich gut und widerspricht Solly's Meinung, daſs der Geokronit isomorph dem Jordanit sei und die Formel $4PbS + Sb_2O_3$ besitze. Wäre Isomorphismus möglich, dann müſste er zwischen den Molekülen $Pb_5Sb_2S_8$ (Schulzit) und $Pb_5As_2S_8$ stattfinden, für welch' letzteres man noch kein Mineral kennt, das aber vielleicht in die Konstitution des Geokronits eintritt. Groth hielt Isomorphismus zwischen dem Geokronit u. Stephanit für möglich, u. diese Annahme unterstützen des Vf.'s Unterss. der Pisaner Krystalle. Wird beim Stephanit Kerndt's {100} als {001} angenommen, so findet nämlich Vf. für den Geokronit 0,6145 : 1 : 0,6797 u. für den Stephanit 0,6291 : 1 : 0,6851. Allem Anschein nach ist der Geokronit auch hemimorph, wie dies Miers (Z. Krystall. **18**. 68) für den Stephanit darthat, schlieſslich sind auch beide Mineralien nach {110} verzwillingt. Eine auffallende Ähnlichkeit hinsichtlich der Winkelwerte herrscht auch zwischen Geokronit und Jordanit, doch ist dieselbe nicht von analoger chemischer Konstitution begleitet. (Atti Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa 1900. Mem. **18**. 1—16; Z. Krystall. **35**. 516—19. Ref. Riva.) Etzold.

S. Franchi, *Über das Vorhandensein von Jadeïtgesteinen in den Westalpen und in Ligurien.* Nach den Unterss. von Damour, Mrazec und Piolti war das Vorkommen von Jadeït in den Alpen wahrscheinlich, doch waren derartige Gesteine anstehend noch nicht bekannt, so daſs der Vergleich mit in den dort gelegenen neolithischen Stationen gefundenen Werkzeugen nicht angängig war. Jetzt wird vom Vf.

die Identität des Materials der letzteren mit von ihm u. Stella anstehend gefundenen Gesteinen dargethan. Die Stücke von der neolithischen Station Alba bestehen hauptsächlich aus Jadeïtiten, Chloromelaniten und Eklogiten. Diese Jadeïtite und Chloromelanite sind hell oder tief grün, sehr hart (6—7), haben D. 3,31—3,36 und bestehen hauptsächlich aus Natronpyroxenen der Jadeït-Chloromelanitreihe, welche einen feinen Filz bilden. Nebengemengteile sind: Granat, Ilmenit, Rutil, Zirkon u. selten Titanit. Durch Anreicherung des Granats entstehen typische Eklogite mit D. über 3,5. Diesem Werkzeugmaterial gegenüber wird ein Chloromelanit von Mocchie (Susathal) u. ein Jadeïtit von Prato Fiorito (Monoiso) beschrieben. Der erstere (Analyse 1.) besteht hauptsächlich aus faserigem, hell blaugrünem Pyroxen, der teilweise in Smaragdit übergeht. Nebengemengteile sind Granat, Ilmenit, Rutil und Pyrit. Der Jadeïtit (Analyse 2.) besteht fast nur aus Pyroxen mit wesentlich geringerer Dispersion als beim Chloromelanit, als Nebengemengteile führt er nur spärliche Rutilnadeln.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O
1.	56,85	8,42	9,82	1,12	12,16	4,57	6,91
2.	56,63	17,33	1,74	0,22	13,35	4,36	6,80

	K_2O	Cr_2O_3	MnO	Glühverlust	Summe	D.
1.	0,28	—	Sp.	0,59	100,72	3,33
2.	—	Sp.	—	0,10	100,53	—

Chemisch unterscheiden sich also beide Gesteine durch das verschiedene Verhältnis zwischen Al_2O_3, Fe_2O_3 und FeO. Die starke Dispersion beim Pyroxen von Mocchie wird den Eisenoxyden zugeschrieben. Auch Eklogite, aus denen einige Stücke von der Station Alba bestehen, wurden an verschiedenen Stellen anstehend beobachtet (San Bernardo di Martiniana, Lea Bianca im Pothal, Val Chialamberto u. Val Viù). Die jadeïtischen u. eklogitischen Gesteine, welche Linsen in Serpentin-, in Euphodit- und Amphibolgesteinen bilden, werden als eruptiv betrachtet. (Rendic. R. Acc. dei Lincei Roma 9. [1]. 349—54; Z. Krystall. 35. 521—22. Ref. Riva.) Etzold.

Analytische Chemie.

Berthelot, *Bemerkungen über die Anwendung und die Empfindlichkeit der Lackmustinktur.* Vf. bespricht eingehend die Rolle der Lackmustinktur und ihre Empfindlichkeitsgrenzen gegen starke SS. und Basen bei Neutralisationsunterss. Bei einwertigen SS., deren Neutralisationswärme 13,6—16 Cal. beträgt, und bei deren l. Alkalisalzen sind die mit Lackmustinktur vorgenommenen Unterss. scharf, bei SS. mit kleinerer Neutralisationswärme weniger scharf. Bei einer Neutralisationswärme unter 12 Cal. wird der Umschlag nicht mehr scharf angezeigt, und bei einer Neutralisationswärme der SS. unter 7 Cal. verhalten sich die Alkalisalze der SS. fast wie freie Basen gegen Lackmustinktur. Andererseits bewirken starke Basen, wie KOH und NaOH, deren Neutralisationswärme gegen verd. HCl 13,7 Cal. beträgt, einen glatten Umschlag der roten Lackmustinktur in blau. NH_3 (Neutralisationswärme: 12,5 Cal.) giebt einen weniger glatten Umschlag. Anilin (Neutralisationswärme: 7,4 Cal.) ändert die Farbe von Lackmustinktur nicht.

Im weiteren Verlauf seiner Arbeit bespricht Vf. die Darst. einer Lackmustinktur, die Prüfung des Empfindlichkeitsgrades derselben, die Empfindlichkeit von Lackmuspapier etc. Es ergiebt sich aus den Einzelheiten, daſs der Übergang der blauen Farbe des Lackmus zur roten Farbe nicht einem bestimmten Punkt entspricht, sondern daſs diese Färbung eine fortschreitende Erscheinung mit dazwischen liegender Gleichgewichtsgrenze ist, welche von den relativen Verhältnissen der S., der Base und des

W. abhängig ist. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 39—53. Januar.) HESSE.

Berthelot, *Untersuchungen über die Neutralisation. Über die Titrierung von Säuren und Basen komplexer Natur mit Farbstoffen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 53—59. Januar. — C. **1901**. II. 160.) HESSE.

Frédéric Weil, *Über die Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers, Eisens, Antimons, Zinkstaubs, Schwefels in den Sulfiden, der Glucose und des Zuckers mit Zinnchlorür.* Anstatt diese Titrationen beim Kp. vorzunehmen, kann man in folgender Weise auch in der Kälte arbeiten. Zu 10 ccm der in einem Kolben befindlichen, zu titrierenden Fl. werden 30 ccm HCl u. einige Stückchen Marmor gegeben. Die sich entwickelnde CO_2 füllt den Kolben an und verhindert die Oxydation des Kupferchlorürs während der Operation. Dieselbe Rolle spielen die HCl-Dämpfe beim Kochen. Man muſs natürlich vorher auch die 10 ccm der Normallsg. des reinen Kupfers in der gleichen Weise kalt titrieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 115. [13/1.*].) HESSE.

L. W. Winkler, *Bestimmung kleiner Mengen Schwefelwasserstoffs in natürlichen Wässern.* Der H_2S-Gehalt der Schwefelthermen u. Grundww. ist häufig so gering, daſs derselbe mittels der Methode DUPASQUIER-FRESENIUS nicht mehr bestimmt werden kann. In diesem Falle ist folgendes Verf. geeignet. Man versetzt von dem H_2S-haltigen W. 100 ccm in einer 150 ccm-Flasche mit 5 ccm einer Lsg. von 25 g Seignettesalz, 5 g NaOH u. 1 g Bleiacetat zu 100 ccm. Zu 100 ccm destilliertem W. und 5 ccm des gleichen Reagens giebt man in gleicher Flasche aus einer Bürette tropfenweise eine Lsg. von 0,0376 g trockenem As_2S_3 mit etwas NH_3 zu 100 ccm, bis beide Fll. gleich gefärbt erscheinen. Das As_2S_3 wird erhalten, indem man zu 100 ccm frischem H_2S-W. die Lsg. von 1 g As_2O_3 in verd. HCl hinzufügt und den Nd. nach dem Auswaschen bei 100° trocknet. Die Lsg. ist unmittelbar vor dem Gebrauch herzustellen. 1 ccm der Lsg. = 0,1 ccm H_2S-Gas.

Bei genaueren Analysen leitet man an Ort u. Stelle das zu untersuchende W. durch eine mehr als 100 ccm groſse Reagensflasche so lange durch, bis sich das W. in der Flasche sicher erneuert hat, kühlt w. W. durch Einstellen in k. W. ab, bringt auf den Boden der ganz gefüllten Flasche mit einer langstieligen Pipette 5 ccm des Bleireagens, verschlieſst die Flasche, schüttelt tüchtig um u. vergleicht die Färbung von 100 ccm dieses W. mit derjenigen von 95 ccm destilliertem W. u. 5 ccm Reagens unter Zugabe der Arsenlsgg. und rechnet schlieſslich um, wieviel die abgemessenen 100 ccm Fl. thatsächlich an Schwefelw. enthielten. Bei weniger als 0,2 ccm H_2S im Liter nimmt man 500 oder 1000 ccm der Wasserprobe zum Vergleich. Bei mehr als 1,5 ccm H_2S ist die Methode DUPASQUIER-FRESENIUS beizubehalten. (Z. anal. Ch. **40**. 772—74. Dez. [Juli] 1901. Budapest. Univ.-Lab. des Herrn Prof. C. v. THAN.) WOY.

J. Habermann und **A. Oesterreicher**, *Über die Mitscherlich'sche Phosphorprüfung bei Gegenwart von Alkohol.* Das Eintreten des Phosphorleuchtens bei der MITSCHERLICH'schen Prüfungsweise wird bekanntlich durch die Ggw. von Ä. u. A. verzögert, bis diese beiden Stoffe überdestilliert sind. Ist überhaupt nur wenig Phosphor vorhanden, so kann der Fall eintreten, daſs auch der Phosphor bereits sich verflüchtigt hat, ehe aller A. oder Ä. fort ist, so daſs ein Leuchten überhaupt nicht zu beobachten wäre. Der Nachweis von Phosphor allein im Destillat hat aber keine zwingende Beweiskraft, da nach SELMI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1691) sich bei der Fäulnis leicht flüchtige phosphorhaltige Substanzen bilden.

Vff. haben nun gefunden, daſs auch bei Ggw. reichlicher Mengen A. Phosphor in sehr einfacher Weise zum Leuchten gebracht werden kann. Das obere weitere

Ende des beim MITSCHERLICH'schen Verf. verwendeten LIEBIG'schen Kühlers erhielt einen zweifach durchbohrten Korkstopfen, dessen eine Bohrung den absteigenden Ast des Luftkühlers enthielt, während die andere Bohrung einen kleinen Hahntrichter trug, der mit destilliertem W. gefüllt wurde. Sobald die Dämpfe in den oberen, weiten Teil des Kühlers gelangen, läfst man je nach der vorhandenen Alkoholmenge tropfenweise oder in dünnem Strahl W. zufliefsen, worauf bei Anwesenheit von giftigem Phosphor das Leuchten im Kühlrohr u. event. auch in der Vorlage eintritt. Ein zweiter Weg ist der, dafs man die Dest. der zu prüfenden Fl. in gewöhnlicher Weise bei Tageslicht vornimmt u. das Destillat in einzelnen, am Beginne der Dest. kleinen Fraktionen auffängt. Die einzelnen Fraktionen werden jede für sich in einem dunklen Raume mit W. verd., wobei bei Ggw. auch sehr geringer Phosphormengen blitzartig oder andauernd auftretendes Phosphorleuchten beobachtet wird. (Z. anal. Ch. **40**. 761—66. Dez. 1901. Lab. für allgem. u. analyt. Chemie an der techn. Hochschule in Brünn.) WOY.

Alfred Daniel Hall und **Edward John Russell**, *Über eine Bestimmungsmethode kleiner Mengen von Carbonaten.* (J. Chem. Soc. London **81**. 81—85. 4/1 Wye, South Eastern Agricultural College. — C. **1902**. I. 223.) FAHRENHORST.

Lyman F. Kebler, *Ein rasches Verfahren zur Bestimmung des Wertes von Chromsäure und von löslichen Chromaten.* Die Abänderung des üblichen Verf. besteht darin, dafs ein bestimmtes Volum einer Lsg. von bekanntem Gehalt an dem gegebenen Objekt in einer Porzellanschale mit W. verd. und dann mit KJ u. 10% H_2SO_4 versetzt und mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfat titriert wird. Der Dezinormalfaktor für CrO_3 ist 0,003329, für Bichromat 0,004896. (Journ. Franklin Inst. **153**. 57—59. Jan. Lab. of SMITH, KLINE & FRENCH Co.) BÖTTGER.

Herbert Haas, *Zur Bestimmung von Kupfer in Kiesen.* Vf. bezweifelt, dafs die von HEIDENREICH (Z. anal. Ch. **40**. 15; C. **1901**. I. 857) angegebene Probe zur Bestimmung von Kupfer in Kiesen durch Fällung mit Aluminium und nachfolgende Elektrolyse für den metallurgischen Chemiker grofsen Wert haben kann, da es in Kupferhütten hauptsächlich auf Schnelligkeit ankommt. Vf. hat bei der gewöhnlichen Titration mit Cyankalium genau so exakte Resultate in kürzerer Zeit erhalten. (Z. anal. Ch. **40**. 789. Dez. [22/9.] 1901. Lab. der Melczer Mining Co. El. Copete, Sonora. Mexiko.) WOY.

Ed. Allard, *Zur Frage des Nachweises der Acetessigsäure im Harn.* Vf. vergleicht die ARNOLD'sche Rk. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **21**. 217; C. **1900**. II. 245) mit der von LIPLIAWSKY veröffentlichten Kombination der Methode GERHARDT und ARNOLD (Dtsch. med. Wchschr. **27**. Nr. 10; C. **1901**. I. 801), sowie mit der GERHARDT'schen. Die Grenze der GERHARDT'schen Rk. wurde bei 0,4—0,5‰ Acetessigsäure im Harn, diejenige der ARNOLD'schen Reaktion bei 0,1‰ gefunden; die LIPLIAWSKY'sche Rk. liefs noch 0,04‰ erkennen. Zu letzterer mufs man kons. NH_3 und Salzsäure, D. 1,19, anwenden. Die Rk. von LIPLIAWSKY sowohl, wie diejenige von ARNOLD fallen auch mit Aceton positiv aus, eine Thatsache, die beiden Autoren entgangen zu sein scheint. Da beide Rkk. für Aceton aber ausbleiben, wenn der Gehalt desselben unter 1% beträgt, so kommen sie für Aceton praktisch nicht in Betracht, da die tägliche Acetonausscheidung im Harn weit unter dieser Menge bleibt. Von den verschiedenen Acetessigsäurereagenzien ist also nur das Fe_2Cl_6 dem Aceton gegenüber negativ. (Berl. klin. Wchschr. **38**. 985—87. Berlin. II. Med. Univ.-Klinik.) PROSKAUER.

Bibliographie.

Astruc, H., Le Vin. (Vinification, conservation, maladies des vins, sous-produits, etc.) Paris 1901. 8. 208 pg. Mark 2,20.

Dupont, J., L'industrie des Matières colorantes. Avec préface par C. LAUTH. Paris 1901. 8. 364 pg. av. 31 figures. cart. Mark 4,20.

Hager, H., Handbuch der pharmazeutischen Praxis. Vollständig neu bearbeitet und herausgegeben von B. FISCHER u. C. HARTWIG. Berlin 1901. gr. 8 mit zahlreichen Holzschnitten. Lieferung 15—20 (Band II. Liefg. 5—10): SS. 513—1334. Jede Liefg. Mark 2.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1900—1901. 1160 und 1334 SS. mit zahlreichen Holzschnitten. Mark 40.

Halliburton, W. D., Essentials of chemical Physiology. 4. edition. London 1901. 8. 232 pg. cloth. Mark 5,20.

Jacobsen, E., Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen u. industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Jahrgang 40: 1901. Halbjahr I. 1. Hälfte. Berlin 1902. gr. 8. SS. 1—176 mit Abbildungen. Mark 4,40.

L'Industrie betteravière. Organe bimensuel des producteurs de betteraves, fabricants de sucre, destillateurs etc. et des industries qui s'y rattachent. Condé. 4. — Année I: Août 1901. — Juillet 1902 (6 nos.). Mark 25.

Kersting, P., und **Horn, M.**, Katechismus der chemischen Technologie. 2 Teile. Leipzig 1902. 8. 370 u. 332 SS. mit 151 Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

Kunz, M. A., Untersuchungen über Phenanthren. Berlin 1902. gr. 8. 152 SS. Mark 4.

Memorial Lectures delivered before de Chemical Society 1893—1900. London 1901. 8. 560 pg. with 14 portraits and 2 facsimiles. cloth. Mark 9.

Contains papers on life and work of STAS, KOPP, MARIGNAC, HOFMANN, HELMHOLTZ, L. and V. MEYER, PASTEUR, KEKULÉ, BUNSEN, FRIEDEL and NILSON, by **J. W. Mallet, T. E. Thorpe. P. T. Cleve** and others.

Mitteregger, J., Lehrbuch der Chemie. 8. Auflage. (2 Teile.) Teil I: Anorganische Chemie. Wien 1901. gr. 8. V und 218 SS. mit 1 Spektraltafel und 46 Holzschnitten. Gebunden. Mark 3.

Oppelt, R., Lehrbuch der Chemie, chemischen Technologie, Warenkunde u. mechanischen Technologie. (3 Bände.) Band II: Organische Chemie und chemische Technologie. Wien 1901. gr. 8. VI u. 151 SS. mit 57 Holzschnitten. Leinenband. Mark 2,30.

Band I: Anorganische Chemie u. chemische Technologie. 1900. 172 SS. mit 40 Holzschnitten. Leinenband. Mark 2,40.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6b. Nr. 128173 vom 2/12. 99. [30/1. 1902].

Emile Augustin Barbet, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Spiritus und Preßhefe aus stärkehaltigem Material mittels Mucedineen oder anderer verzuckernder oder zuckervergärender Schimmelpilze und Hefe.* Das Rohmaterial, Getreide oder Kartoffeln, wird ohne Anwendung von Druck mittels S. derart unvollkommen verzuckert, daß etwa die Hälfte der *Stärke* in *Dextrose*, der andere Teil jedoch in

Dextrin übergeführt wird, worauf aus dieser Maische eine Würze gezogen und diese, nachdem ihr Säuregehalt bis auf ca. 0,5 g Schwefelsäure pro Liter mittels Neutralisation herabgesetzt ist, der Wirkung einer Mischung einer *Mucedineen-* und einer *Hefenkultur* ausgesetzt, wodurch der letzte Rest Stärke verzuckert und die B. von Alkohol bewirkt wird. Die Mucedineenkultur besitzt in ganz beträchtlichem Maße die Fähigkeit, die *Erythro-* u. *Achroodextrine* in Dextrose überzuführen; dabei geht die Verzuckerung rascher vor sich, als die Alkoholgärung, welche jedoch auch in etwa 24 Stunden vollendet ist; doch müssen die Mucedineen fortwährend, z. B. mittels Rührwerke oder dgl. untergetaucht werden. Nach beendeter Gärung braucht der Gärbottichinhalt nur abfiltriert zu werden, um im Rückstand ein für Backzwecke verwendbares Gemisch von Mucedineen und Hefe zu erhalten, während die Dest. des Filtrats einen namentlich von *Furfurol* und üblen Gerüchen freien Alkohol liefert. Verzichtet man auf die Gewinnung der Hefe, dann braucht aus der Maische (s. oben) nicht erst eine Würze gezogen zu werden, sondern die erstere wird dem Prozeß der Mucedineen- und Hefebehandlung direkt unterworfen.

Kl. 12e. Nr. 127649 vom 1/12. 1900. [25/1. 1902].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäurebenzylester.* Der Zimmtsäurebenzylester entsteht bei der bekannten Darst. durch Einw. von Benzylchlorid in alkoh. Lsg. auf zimmtsaures Natrium nur in schlechter Ausbeute und zudem verunreinigt von Zimmtsäureäthylester u. Benzyläthyläther. Man erhält dagegen den *Zimmtsäurebenzylester* in guter Ausbeute und reiner Form, wenn man Benzylchlorid mit zimmtsauren Alkalisalzen ohne Lösungsmittel verschmilzt. Der Ester soll als therapeutisches Mittel Anwendung finden.

Kl. 12e. Nr. 127831 vom 12/6. 1900. [25/1. 1902].

Haarmann & Reimer, Holzminden, *Verfahren zur Trennung von Jonon und Janthon.* Iron und Jonon geben mit Phenylhydrazin oder einem anderen substituierten Ammoniak durch SS. wieder zerlegbare Kondensationsprodd., aus denen sie nach geschehener Reinigung wieder abgeschieden werden können (vgl. die Patentschriften 72840 u. 73089; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 282 u. 319; C. **94**. I. 806 u. 807). Solche Kondensationsprodd. liefert das gemäß Patent 118288 (C. **1901**. I. 711) — durch Kondensation von Mesityloxyd und Citral und Inversion des Zwischenprod. — darstellbare *Janthon* nicht oder nur schwer, obwohl es auch ein Keton ist. Zur Trennung des Janthons von dem bei seiner Darst. stets gleichzeitig entstehenden *Jonon* bindet man deshalb letzteres an p-Hydrazinbenzolsulfosäure oder ein anderes alkalilösliches substituiertes Ammoniak und äthert das Janthon aus der alkal. Lsg. aus, worauf das Jonon aus dem Kondensationsprod. durch Behandlung mit Säuren regeneriert werden kann. Das gereinigte Janthon bildet ein hellgelbes Öl, Kp_{15}. 162—172°, D^{22}. 0,943 und Brechungsindex von etwa 1,5376. Das vom Jonon befreite Janthon riecht nicht mehr nach Veilchen.

Kl. 12e. Nr. 128046 vom 20/3. 1900. [27/1. 1902].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a/M., *Verfahren zur Überführung der substituierten Benzylchloride, welche in dem durch Chlorierung von o-Nitrotoluol bei höherer Temperatur gewonnenen Chlorierungsprodukte enthalten sind, in o-Chlor- und o-Nitrobenzylalkohol.* Zur Überführung der substituierten Benzylchloride, welche in dem durch Chlorierung von o-Nitrotoluol bei höherer Temperatur gewonnenen Chlorierungsprod. enthalten sind, in *o-Chlorbenzylalkohol* und *o-Nitrobenzylalkohol* bewirkt man die Verseifung durch Verrühren des Chlorierungsprod. mit wss. Alkalicarbonatlsgg. bei einer Temperatur von 80—90°. Bei Einhaltung dieser Temperatur verläuft die Verseifung glatt, und man erzielt fast die theoretische Ausbeute, während beim Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit wss. Pottaschelsg. bisher nur 60% der Theorie an Nitrobenzylalkohol erhalten wurden.

Kl. 12q. Nr. 127727 vom 22/6. 1900. [25/1. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Azoxykörpern auf elektrolytischem Wege.* Die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper geschieht in wss. alkal. Suspension, ohne Anwendung von Diaphragmen, zweckmäfsig unter Anwendung einer Kathode (z. B. aus Nickel) von grofser Oberfläche und einer Anode (z. B. aus Eisen) von kleiner Oberfläche, und bei erhöhter Temperatur (ca. 80°), wobei man für Kondensation der entweichenden Dämpfe des Nitrokörpers, z. B. *Nitrobenzol* Sorge trägt; danach finden sich bei rechtzeitiger Unterbrechung der Elektrolyse erhebliche Menge *Azoxybenzol.* Ebenso verhält sich *p-Nitrotoluol.*

Kl. 12q. Nr. 127814 vom 15/11. 1900. [30/1. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten der Anthracenreihe.* Durch Einw. von *Brom* auf *1,5-Dihydroxylaminanthrachinon* (aus 1,5-Dinitroanthrachinon mittels alkal. Zinnchlorürlsg., Römer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 363) erhält man Bromderivate der Anthracenreihe, in welchen Brom in den Anthracenkern eingetreten ist, aber auch auf die Hydroxylamingruppe, etwa unter B. von Nitroso- oder Azoxyverb., eingewirkt hat, da die Prodd. in verd. k. Natronlauge nicht mehr l. sind. Die Rk. verläuft in zwei Phasen, indem das Brom zuerst auf die Hydroxylamingruppe unter Umwandlung des dunkelgranatroten, in k. Alkalien mit blauer Farbe l. Ausgangsprod. in ein helles, ziegelrotes, alkaliunl. Prod. einwirkt, während bei weiterer Einw. des Broms die B. der Halogensubstitutionsprodd. stattfindet. Das erstere Produkt wird daher erhalten, wenn das 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon bei gewöhnlicher Temperatur in wss. Suspension mit der 2—3-fachen Gewichtsmenge Brom behandelt wird.

Zur Darst. der Bromderivate behandelt man entweder das Dihydroxylaminanthrachinon oder den vorstehend beschriebenen ziegelroten Körper in Ggw. von Eg., Schwefelkohlenstoff etc. bei Siedetemperatur des betr. Verdünnungsmittels mit Brom, bezw. Brom entwickelnden Mitteln oder setzt den Körper in dünnen Schichten der Einw. von Bromdämpfen aus. Zwei besonders charakteristische, aber nicht einheitliche Bromsubstitutionsprodd. werden erhalten, wenn man das 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon mit ca. 8 oder mehr, bezw. mit nur ca. 2 Atomen Brom behandelt. Geht man vom ziegelroten Körper aus, so sind entsprechend geringere Mengen Brom erforderlich.

Die auf diese Weise entstehenden Bromderivate sind befähigt, beim Behandeln mit aromatischen Aminen Brom gegen Aminreste auszutauschen, wobei Farbkörper entstehen, deren Sulfosäuren graue, blaue bis blaugrüne saure Wollfarbstoffe bilden.

Kl. 16. Nr. 128213 vom 29/12. 98. [31/1. 1902].

Otto Arlt, Görlitz, *Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Sulfitzellstoffablauge und Thomasphosphatschlackenmehl.* Bis zur Sirupkonsistenz (ca. 25° Bé.) eingedickte Sulfitzellstoffablauge wird mit der gleichen Menge Thomasphosphatschlackenmehl zu einer trockenen M. vermischt. Die Citratlöslichkeit des Thomasmehls soll hierdurch stark, z. B. von 73,417% bis auf ca. 98% der Gesamtphosphorsäure gesteigert werden.

Kl. 22a. Nr. 128049 vom 20/5. 96. [25/1. 1902].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen.* Direktfärbende braune Polyazofarbstoffe, in welchen ein Paradiamin mit einem durch salpetrige S. veränderlichen Derivat des *m-Phenylendiamins* u. mit einem weiter diazotierten Rest der *1,6-* oder *1,7-Naphtylaminsulfosäure* verbunden ist, werden erhalten, wenn man die Zwischenkörper aus 1 Mol. *Benzidin*, *Tolidin* und 1 Mol. 1,6-, bezw. 1,7-Naphtylaminsulfosäure weiter diazotiert und dann zuerst mit 1 Mol. *Phenol* und hierauf mit 1 Mol. *Bismarckbraun* oder *Chrysoidin* aus *Sulfanil-*

säure, Naphtionsäure, Amidosalicylsäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure oder *Amidonaphtoldisulfosäure H* kombiniert.

Kl. 22a. Nr. 128195 vom 12/8. 1900. [30/1. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 126801 vom 24/7. 1900; vergl. S. 85.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe aus Dioxycarboxylmethylendinaphtylamindisulfosäure.* Diese neuen verschiedenstichig rot färbenden direkten Azofarbstoffe werden erhalten, wenn man an Stelle der im Hauptpatent verwendeten *Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure* die durch Einw. von Chloracetylchlorid oder dessen Ersatzmitteln auf die *2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure* gemäfs Pat. 126443 (vergl. C. **1901**. II. 1372) entstehende *Dioxycarbonylmethylendinaphtylamindisulfosäure* mit 1 oder mit 2 Mol. einer und derselben Diazoverb., oder mit je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbb., bezw. den äquivalenten Mengen von Tetrazoverbb. kuppelt.

Kl. 22b. Nr. 128086 vom 15/1. 1901. [31/1. 1902].

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Verfahren zur Darstellung grünblauer Wollfarbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Die neuen Wollfarbstoffe werden erhalten, wenn *Tetramethyl-* oder *Tetraäthyldiamidobenzhydrol* mit *p-Toluolsulfosäure* zu einer Leukomonosulfosäure, $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2^{1} \cdot SO_3H^{6} \cdot CH_3^{6}$, kondensiert, diese in die Leukodisulfosäure, $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2^{1} \cdot (SO_3H)_2^{4,6} \cdot CH_3^{6}$ (glänzende Krystalle, wl. in W., sll. in Alkalien), und letztere durch Oxydation mittels Bleisuperoxyd, Braunstein oder Bichromat in den Farbstoff übergeführt wird. Kupferglänzendes Pulver, in W. leicht mit prächtig blauer, bezw. grünstichigblauer Farbe l. Die wss. Lsg. wird durch Zusatz von Natronlauge in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen entfärbt, aber nicht zers., da Essigsäure die ursprüngliche blaue Farbe wieder herstellt; l. ferner in wenig kons. Schwefelsäure mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit W. tritt ein Farbenumschlag über Grün nach Blau ein.

Kl. 22d. Nr. 128087 vom 4/11. 1900. [25/1. 1902].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs.* Das *Dinitrooxydiphenylamin*, welches durch Kondensation von *1,3-Dinitro-4-chlorbenzol* mit *p-Amidophenol* entsteht, liefert durch partielle Reduktion ein *Nitroamidooxydiphenylamin;* aus verd. A. braunrote Nadeln, F. ca. 204—205°, in W. swl., in verd. Salzsäure hingegen ll. Durch Kondensation mit 2 Mol. *1,3-Dinitro-4-chlorbenzol* liefert das so erhaltene Nitroamidooxydiphenylamin ein Kondensationsprod. (aus Aceton rote Nadeln, F. ca. 180—182°), welches beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen sehr wertvollen Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle in blauen Nüancen anfärbt, ergiebt.

Kl. 22d. Nr. 128118 vom 4/11. 1900. [30/1. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 125667 vom 10/10. 1900; vgl. 1. Zus.-Pat. 127090; s. S. 153.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs an Stelle des α_1-α_4-Dinitronaphtalins dessen Reduktions- u. Umwandlungsprodd, wie sie mittels Schwefelnatrium oder nach den Angaben der Patentschriften 84989. 117188. 117189. 76922. 92471. 90414 und 114264 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 204; C. **96**. I. 1216; **1901**. I. 211. 240; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 959; C. **94**. II. 912; C. **97**. I. 728; II. 687; **1900**. II. 998) oder durch Einw. von schwefelsesquioxydhaltiger Schwefelsäure aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin entstehen, verwendet werden.

Kl. 22f. Nr. 127460 vom 21/12. 97. [29/1. 1902].

Arthur Henry Eyles, Henry Staples Rapelye und **Addison Applegate,** Mount Vernon (Westchester, New-York), *Verfahren zur Herstellung von Bleicarbonat oder Bleisulfat.* Das durch Zerstäuben von geschmolzenem Blei erhaltene Gemisch verschiedener Oxyde wird durch sofortige Einführung in eine Fl. (z. B. angesäuertes W.) reaktionsfähig erhalten, u. die gebildeten Oxyde werden durch weitere Oxydation, z. B. dadurch, dafs man die mit W. angerührten Oxyde in einer rotierenden Bütte oder Fafs mit heifser Luft behandelt, in reines Bleioxyd übergeführt.

Kl. 40a. Nr. 127565 vom 3/6. 1900. [27/1. 1902].

James George Whitlock, Richmond (V. St. A.), *Verfahren zur vollständigen Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen in freiem Zustande.* Das Erz wird in einer aus indifferenten Gasen gebildeten Atmosphäre unter Einleiten einer geringen Menge von Sauerstoff, welche nur zur Oxydation des im Erze enthaltenen Metalles dient, der Dest. unterworfen.

Kl. 40a. Nr. 128486 vom 3/3. 1901. [30/1. 1902].

Constantin Jean Tossizza, Paris, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen von Kupfererzen.* Die Elektrolyse geschieht unter Anwendung unl. Anoden u. Zusatz von schwefliger S. als Depolarisationsmittel bei einer Spannung von 0,8 Volt u. unter Vermeidung einer Erwärmung des Elektrolyten.

Kl. 48a. Nr. 128318 vom 15/2. 99. [28/1. 1902].

(Zus.-Pat. zu Nr. 127464 vom 15/2. 99.; vgl. S. 156.)

Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Silber-, Zinn-, Blei-, Goldniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten.* Das Bad enthält neben dem zu zersetzenden Metallsalz und einem Alkali ein Cyanalkali in starkem Überschusse, oder ein Alkali, ein Cyanalkali, sowie ein Phosphat oder Pyrophosphat der Alkalien, letztere in annähernd gleichen Verhältnissen.

Kl. 53i. Nr. 128124 vom 7/2. 1900. [30/1. 1902].

Wilhelm Holtschmidt, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung entfärbten Eiweifses.* Die eiweifshaltigen Materialien werden zunächst mittels SS. oder Alkalien, bezw. als solche wirkenden Salzen von geeigneter Stärke, am besten unter Ausschluſs künstlicher Erwärmung aufgeweicht und dann erst in bekannter Weise mit Oxydations- und Reduktionsmitteln in kaltem oder lauwarmem Zustande behandelt.

Kl. 53i. Nr. 128125 vom 29/5. 1901. [30/1. 1902].

Chemische Fabrik E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Gewinnung von reinen nativen Eiweifsstoffen.* Die die betreffenden Eiweifsstoffe enthaltenden Materialien (Tyreoidea, Leber) werden mit *Thiosinamin* behandelt und die Eiweifsstoffe in bekannter Weise durch A. oder A. und Ä. ausgefällt.

Kl. 80b. Nr. 128253 vom 13/5. 1900. [27/1. 1902].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Imprägnieren von aus Asbestfasern und dergleichen hergestellten Gegenständen mittels organischer Siliciumverbindungen.* Um eine Verkittung der Asbestfasern zu erreichen, werden die Gegenstände mit organischen Siliciumverbindungen, z. B. *Siliciumäthylester,* deren Siliciumgehalt durch Wasseraufnahme in Kieselsäure übergeht, behandelt.

Schluſs der Redaktion: den 27. Januar 1902.

chroismus etc. in dem Elbaner Turmalin 439. — F. Sestini, Wirkung des Wassers etc. 439. — G. d'Achiardi, Geokronit etc. 440. — S. Franchi, Vorhandensein von Jadeitgesteinen etc. 440.

Analytische Chemie. Berthelot, Bemerkungen über die Anwendung etc. der Lackmustinktur 441; Unters. über die Neutralisation 442. — Frédéric Weil, Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers, Eisens etc. in den Sulfiden, der Glucose und des Zuckers mit Zinnchlorür 442. — L. W. Winkler, Bestimmung kleiner Mengen Schwefelwasserstoffs etc. 442. — J. Habermann u. A. Oesterreicher, Über die Mitscherlich'sche Phosphorprüfung etc. 442. — Alfred Daniel Hall und Edward John Russell, Bestimmungsmethode kleiner Mengen von Carbonaten 443. — Lyman F. Kebler, Ein rasches Verfahren zur Bestimmung des Wertes von Chromsäure etc. 443. — Herbert Haas, Zur Bestimmung von Kupfer in Kiesen 443. — Ed. Allard, Zur Frage des Nachweises der Acetessigsäure im Harn 443.

Bibliographie 444. — **Patente** 444.

Namenregister.

d'Achiardi, G. 439. 440.
Ackermann, E. 435.
Allard, E. 443.
André, G. 435.
Angeli, A. 394.
Angelico, F. 394.
Bach, A. 396.
Bamberger, E. 401. 403.
Barth, A. 398.
Behaghel, W. 424.
Berthelot 392. 398. 399. 405. 435. 441. 442.
Bertrand, G. 435.
Blanksma, J. J. 417. 418. 419.
Bodländer, G. 397.
Boeris, G. 439.
Bone, W. A. 409.
Bordas, B. 437.
Bose, E. 392.
Boudouard, O. 399.
Bredig, G. 426.
Brefeld, O. 434.
Browning, K. C. 413.
Buchner, E. 423. 424.
Bülow, C. 415.
Carpenter, H. C. H. 393.
Chilesotti, A. 414.
Cloves, A. M. 406.
Cohen, J. B. 414.
Coops, G. H. 408.
Coppet, L. C. de 397.
Dakin, H. D. 414.
Delange, R. 404.
Delépine, M. 405. 412.
Dewar 394.
Drossbach, G. P. 392.
Edinger, A. 416.
Ekeley, J. B. 416.
Erdmann, E. 421.
Errera, G. 426.
Étard, A. 412.
Franchi, S. 440.
Freer, P. C. 405.
Frei, J. 403.
Freudenreich, E. v. 437.
Gautier, H. 397.
Gawalowski, A. 389. 390.
Giesel, F. 398.
Graebe, C. 393.
Grignard, V. 414.
Grob, J. 403.
Haas, H. 443.
Habermann, J. 389. 442.
Hachumian, C. 424.
Hall, A. D. 435. 443.
Hamburger, F. 436.
Hantzsch, A. 393.
Hashimoto 438.
Hemptinne, A. de 391.
Heide, C. von der 423.
Itzig, H. 398.
Job, A. 392.
Jolles, A. 413.
Jovitchitch, M. Z. 411.
Kebler, L. F. 443.
Koerber, H. 419.
Langstein, L. 433.
Lapworth, A. 420.
Lees, F. H. 420.
Lehmann, L. 424.
Lenton, W. H. 420.
Lichty, D. M. 407.
List, G. 415.
Mai, J. 416.
Mailhe, A. 396.
Mathews, J. A. 399.
Moir, J. 426.
Moissan, H. 397.
Moody, H. R. 396.
Morgan, G. T. 416.
Moureu, C. 404.
Mousset, T. 399.
Oddo, G. 391.
Oesterreicher, A. 389. 442.
Paal, C. 421.
Papenhausen, O. 437.
Pawlewski, B. 414.
Pellizzari, G. 426.
Petit, P. 412.
Pinner, A. 431.
Plymen, F. J. 435.
Power, F. B. 419. 420.
Pregl, F. 390. 391.
Rindell, A. 394.
Riva, C. 438.
Rosenstiehl, A. 437.
Rüst, E. 401.
Russell, E. J. 443.
Sackur, O. 396.
Salkowski, E. 434. 437.
Schlotterbeck, J. O. 429.
Schmelck, L. 438.
Schulze, H. 421.
Schunck, E. 436.
Schwarz, R. 431.
Sernow, W. 408.
Sestini, F. 439.
Shedden, F. 419.
Sprankling, C. H. G. 409.
Stevens, H. P. 413.
Tissier, L. 414.
Tollens, B. 411.
Tucker, S. A. 396.
Vila, A. 412.
Watkins, H. C. 429.
Wedekind, E. 428.
Weil, F. 442.
Winkler, L. W. 442.
Wislicenus, W. 419.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 3. Februar 1902.

12h. H. 25670. **Platinelektrode**, Verfahren zur Herstellung einer —. Firma W. C. Heraeus, Hanau a. M. 21/3. 1901.

12i. H. 25618. **Wasserstoffsuperoxydlösung**, Verfahren zur Herstellung wässriger — aus Natriumsuperoxyd. Paul Léon Hulin, Paris. 14/3. 1901.

12i. G. 15180. **Elektrolyse**, Apparat zur — von Alkalisalzlösungen mit zwischen Anoden- und Kathodenkammer über einer zwischengeschalteten Elektrode zirkulierendem Quecksilber. James Greenwood, London. 24/12. 1900.

12o. H. 24804. **Ionen**, Verfahren zur Darstellung von —; Zusatz z. Pat. 78089. Haarmann & Reimer, Holzminden. 30/10. 1900.

12p. D. 11310. **Indoxylderivate**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. D. 11245. Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. 19/8. 1901.

12q. F. 13842. **Oxybenzylhaloide**, Verfahren zur Darstellung von — aus negativ substituierten Phenolen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20/2. 1901.

22a. A. 7992. **Monoazofarbstoffe**, Darstellung von —, welche Wolle auf Zusatz von Kupfersalzen blau färben. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 25/4. 1901.

22b. C. 10204. **Farbstoffe der Akridinreihe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. C. 9986. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 11/10. 1901.

22b. W. 18002. **Anthraflavinsaures Natron**, Verfahren zur Darstellung von reinem —; Zus. z.

Klasse:

Anm. W. 16795. R. Wedekind & Co., Uerdingen a. Rh. 13/8. 1901.

22e. G. 15478. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von — aus α-Thioisatin. Joh. Rud. Geigy & Cie., Basel. 13/3. 1901.

40a. B. 29809. **Kadmium**, Destillationsverfahren zur Gewinnung von reinem, insbesondere zinkfreiem —. Robert Biewend, Clausthal i. Harz. 9/8. 1901.

6. Februar 1902.

12i. D. 11906. **Kaliummagnesiumkarbonat**, Verfahren zur Zersetzung des bei der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenprodukt auftretenden —. Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg. 5/10. 1901.

12o. F. 15081. **Thiocarnstoffe**, Verfahren zur Darstellung von gemischten — der Benzol- und Naphtalinreihe. Farbwerke vormals Meister Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30.1. 1901.

22b. B. 29513. **Phtaleinfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung seifechter —. Basler Chemische Fabrik, Basel. 22.6. 1901.

40a. P. 11428. **Arsen, Antimon und Tellur**, Verhüttung von — haltenden Schwefelerzen; Zus. z. Pat. 124836. The Intractable Ore Treatment Company Limited, London. 22/3. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ

Erstklassige

Verfahren Patente

speziell Anilinfarben, Pharmaceutische Präparate etc. werden zwecks

Verwertung und Finanzirung

übernommen. Diskreteste Behandlung nach jeder Richtung hin verbürgt der Ruf der inserirenden Firma. Gefl. Angebote unter „Chemie 444“ an Haasenstein & Vogler, A.-G., Köln a. Rh.

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I

gegr. 1874

Inhaber:

Patentanwalt **Dr. B. Alexander-Katz.**

Anlagen

zur

Verarbeitung kupferhaltiger Kiesabbrände

baut

J. L. C. ECKELT, Berlin N. 20, Prinzen-Allee 83.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: F. Schneider, Berlin.

Nr. 8.
S. 449—508.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Alfred Wöhlk, Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat für Unterrichtslaboratorien 449. — I. W. Hinchley, Trennung fester Körper etc. 449. — A. Landsiedl, Ein neuer Kaliapparat 449.

Allgemeine und physikalische Chemie. Harry C. Jones, Die Molekulargewichte gewisser Salze in Aceton 450. — Harry C. Jones, James Barnes und Edward G. Hyde, Die Gefrierpunktserniedrigung von wässerigem Wasserstoffsuperoxyd 451. — G. Levi, Absorption von Gasen etc. 451. — Gaëtano Magnanini, Bezüglich einiger chemischer Gleichgewichte zwischen sauren Salzen und wenig löslichen Salzen 451.

Anorganische Chemie. H. Dufet, Krystallformen vom Neodym-, Praseodym- und Samariumsulfat 452. — de Forcrand u. Fonzes-Diacon, Physikalische Eigenschaften des Selenwasserstoffs 452. — J. C. u. F. C. Blake, Verlauf der Hydratation der Metaphosphorsäure 452. — J. H. Kastle u. Mary E. Clarke, Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds etc. 453. — Atherton Seidell, Löslichkeit von Natriumsulfat- und Natriumchloridgemischen 453. — Allerton S. Cushman, Komplexe Thalliumverbb. etc. 453. — Charles Baskerville, Einige chlorwasserstoffhaltige Sulfate 454. — Marcel Guichard, Über die Molybdänoxyde 454.

Organische Chemie. Paul Coughlin, Darstellung von Bromoform durch Elektrolyse 455. — Fernand Gaud, Zersetzung des Acetylens beim Verbrennen 455. — Dimitrius Marko, Fünfatomiger Alkohol aus Diallylpropylcarbinol 455. — Adolf Franke, Über einen dem Pinakon isomeren Glykol aus Aceton 455. — Léo Vignon u. F. Gerin, Nitromannit etc. 456; Reduzierende Eigenschaften einiger Salpetersäureester 456; Nitroderivat des Pentaerythrits 456; Nitroderivate des Arabits etc. 456. — Arthur Lachman, Die Einwirkung von Zinkäthyl etc. 456. — Alexander Karl Nowak, Über Paraldol etc. 457. — Fr. March, Einwirkung der Monohalogenpropionsäureester etc. 457. — Theodor Curtius, Hydrazide etc. organischer Säuren 457; 459. — Karl Michel und Karl Spitzauer, Unterss. über die Trimethylpentanolsäure 461. — Th. Fischer und R. Benzian, Über Thalliumdoppelcyanide 461. — Al. Smolka und Ed. Halla, Über α- und β-Naphtylbiguanid 462. — James F. Norris u. Erik H. Green, Die Kondensation von Tetrachlor-

kohlenstoff etc. 463. — Felix Kaufler, Über aromatische Polycarbylamine 463. — Wilhelm Vaubel, Vorkommen von Diazoamido-, bezw. Diazooxyverbb. in Azofarbstoffen 464. — G. Schultz, Zur Geschichte der Azofarbstoffe 464. — K. Auwers und L. Huber, Über Pseudophenole etc. 464. — K. Auwers u. O. Anselmino, Konstitution des zweiten Pseudocumenoltribromids 465. — O. Anselmino, Derivate von Phenolbromiden 467. — J. H. Kastle, Über Tribromphenolbromid 469. — O. Fischer u. Karl Weiss, Ätherifizierung von Carbinolen durch Alkohole 471. — Karl Michel u. Karl Spitzauer, Kondensation von Zimmtaldehyd etc. 471. — Rudolf Camps, Über Nitro- und Amidoacetophenon 472. — Hugo Kühl, Über Chinarot etc. 473. — K. Auwers und O. Müller, Über Bromide des Eugenols etc. 473. — James F. Norris u. Grace Mac Leod, Darstellung von Triphenylmethan 475. — R. Fosse, Über Tribrom- und Trijoddinaphtoxanthoniumsalze etc. 475. — M. Kuhara und M. Chikashigé, Methylderivate des Indigos 476. — F. M. Litterscheid, Verbb. des Pyridins etc. 477; Einwirkung von Acetylchlorid etc. auf Pyridincholin 477. — Charles Lathrop Parsons, Die Identifizierung etc. des α- und β-Eucains 478. — O. Hesse, Über Laudanin 479. — Zd. H. Skraup und R. Zwerger, Oxydation von α-i-Cinchonin 479. — Zd. H. Skraup, Physikalische Eigenschaften von α- und β-i-Cinchonin 480; Über Cinchonifin etc. 480. — A. Purgotti u. G. Vigand, Über das p-Diketohexahydrotetrazin etc. 480.

Physiologische Chemie. C. A. Browne jr., Die chemische Analyse des Apfels etc. 481. — W. Peters, Unters. der Spargelsamen 482. — L. Rosenthaler, Phytochemische Unters. der Fischfangpflanze Verbascum sinuatum L. etc. 483. — W. Peters, Über das fette Öl der Semen Coccoguidii 483. — E. Charabot und A. Hébert, Zur Unters. der chemischen Veränderungen bei der Pflanze, welche dem Einfluß von Chlornatrium unterworfen worden ist 483. — Jean Gautrelet, Über die elementaren Formen des Phosphors bei den wirbellosen Tieren 484. — Hugo Schulz, Weitere Mitteilungen über den Kieselsäuregehalt tierischer und menschlicher Gewebe, insbesondere der Wharton'schen Sulze 484. — R. L. Emerson, Auftreten von Oxyphenyläthylamin etc. 485. — Leo Langstein, Zur Kenntnis der Endprodukte der peptischen Verdauung 486. — Carl Lewin, Bildung von Phenol und Indoxyl im intermediären Stoffwechsel etc. 487. — Charrin und Brocard, Die Verwertung der Zucker etc. 487. — P. Mazé, Assimilation des Zuckers und des Alkohols durch Eurotyopsis Gayoni 487.

Gärungschemie und Bakteriologie. H. Will, Furfurol und Hefe 488. — Johannes Fernbacher, Einfluß der schwefligen Säure etc. 488. — Max Barsiekow, Zur Differentialdiagnose des Typhusbacillus 489. — J. H. Kastle und O. M. Shedd, Phenolphtalin als Reagens für Oxydationsfermente 489. — J. H. Kastle und A. S. Loevenhart, Über die Natur gewisser Oxydationsfermente 490. — Ernst P. Pick, Zur Kenntnis der Immunkörper 491.

Pharmazeutische Chemie. Theodor Paul, Die chemischen Untersuchungsmethoden des deutschen Arzneibuches 492. — Norman Leonard, Sublimierter Schwefel 493. — H. Kionka und A. Liebrecht, Über ein neues Baldrianpräparat 493. — Oskar Adler, Weitere Mitteilungen über die biologischen Unterss. von natürlichem Eisenwässer 493. — E. Leuscher, Über Cassava 493. — Homeyer, Über Kalagua 494. — Neue Arzneimittel etc. 494. — H. Brat, Bedeutung des Leims als Nährmittel etc. 495. — S. Weissbein, Neuere Nährpräparate etc. 495.

Mineralogische und geologische Chemie. A. Sachs, Über Anapait, ein neues Kalkeisenphosphat von Anapa am Schwarzen Meer 496. — G. Wyrouboff, Über einen Versuch von Meigen 496. — A. J. Moses, Mineralogische Notizen 496. — H. H. Robinson, Über Anatas etc. 496. — S. L. Penfield und W. E. Ford, Über den Calaverit 496. — L. J. Spencer, Marshit etc. 496; Krystallisierter Zinnkies von Bolivia 497. — A. Osann, Versuch einer chemischen Klassifikation der Eruptivgesteine 498.

Analytische Chemie. F. Glaser, Über Indikatoren 498. — E. Riegler, Eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Sulfate der Schwefelsäure, der Carbonate etc. 498. — F. Winteler, Gehaltsbestimmung wässeriger Flußsäurelösungen 498. — Maurice Bernard, Die Phosphorsäurebestimmung im Harn 499. — J. C. Berntrop, Nachweis von kleinen Mengen von Arsen in Nahrungsmitteln 499. — E. Seybel und H. Wikander, Einfache Methode zum qualitativen Nachweis von Arsen in Salzsäure etc. 499. — B. Grützner, Titration des Blutlaugensalzes etc. 500. — August Laqueur, Zum Quecksilbernachweis im Urin 500. — Karl Sander, Zur Bestimmung des Silbers etc. 501. — A. Rössing, Löslichkeit von Schwefelkupfer in Schwefelalkalien, Trennung von Kupfer, Blei, Antimon und Zinn in Legierungen 501. — Oefele, Lösung und quantitative Bestimmung koagulierter Eiweißkörper durch Thiosinamin 502. — Thomas Osborne, Bestimmung des Schwefels in den Proteïnkörpern 502. — Felix Kaufler, Zur Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen 503. — Bericht des Subkomitees zur Aufstellung einheitlicher Methoden bei der Analyse von Materialien für die Portlandcementindustrie 503.

Patente 504.

Namenregister.

Adler, O. 493.
Anselmino, O. 465. 467.
Auwers, K. 464. 465. 473.
Barnes, J. 451.
Barsiekow, M. 489.
Baskerville, C. 454.
Benzian, R. 461.
Bernard, M. 499.
Berntrop, J. C. 499.
Blake, F. C. 452.
Blake, J. C. 452.
Brat, H. 495.
Brocard 487.
Browne jr., C. A. 481.
Camps, R. 472.
Charabot, E. 483.
Charrin 487.
Chikashigé, M. 476.
Clarke, M. E. 453.
Coughlin, P. 455.
Curtius, T. 457. 459.
Cushman, A. S. 453.
Dufet, H. 452.
Emerson, R. L. 485.
Fernbacher, J. 488.
Fischer, O. 471.
Fischer, T. 461.
Fonzes-Diacon 452.
Forcrand, de 452.
Ford, W. E. 496.
Fosse, R. 475.
Franke, A. 455.
Gaud, F. 455.
Gautrelet, J. 484.
Gerin, F. 456.
Gilbert, J. W. 470.
Glaser, F. 498.
Green, E. H. 463.
Grimaldi, C. 452.
Grützner, B. 500.
Guichard, M. 454.
Halla, E. 462.
Harris, I. F. 454.
Hébert, A. 483.
Hesse, O. 479.
Hinchley, I. W. 449.
Homeyer 494.
Huber, L. 464.
Hyde, E. G. 451.
Jones, H. C. 450. 451.
Kastle, J. H. 453. 469. 489. 490.
Kaufler, F. 463. 503.
Klonka, H. 493.
Kühl, H. 473.
Kuhara, M. 476.
Lachman, A. 456.
Landsiedl, A. 449.
Langstein, L. 486.
Laqueur, A. 500.
Leimbach, R. 459.
Leonard, N. 493.
Leuscher, E. 493.
Levi, G. 451.
Lewin, C. 487.
Liebrecht, A. 493.
Litterscheid, F. M. 477.
Loevenhart, A. S. 469. 490.
Mac Leod, G. 475.
Magnanini, G. 451.
March, F. 457.
Marko, D. 455.
Masé, P. 487.
Michel, K. 461. 471.
Moses, A. J. 496.
Müller, O. 473.
Norris, J. F. 463. 475.
Nowak, A. K. 457.
Oefele 502.
Osann, A. 498.
Osborne, T. 502.
Parsons, C. L. 478.
Paul, T. 492.
Penfield, S. L. 496.
Peters, W. 482. 483.
Pick, E. P. 491.
Purgotti, A. 480.
Riegler, E. 498.
Robinson, H. H. 496.
Rössing, A. 501.
Rosenthaler, L. 483.
Sachs, A. 496.
Sander, K. 501.
Schultz, G. 464.
Schulz, H. 484.
Seidell, A. 453.
Seybel, E. 499.
Shedd, O. M. 489.
Skraup, Z. H. 479. 480.
Smolka, A. 462.
Spencer, L. J. 496. 497.
Speyer, R. 469.
Spitzauer, K. 461. 471.
Thyssen, H. 457.
Vaubel, W. 464.
Viganò, G. 480.
Vignon, L. 456.
Weil, L. 454.
Weiss, K. 471.
Weissbein, S. 495.
Wikander, H. 499.
Will, H. 488.
Winteler, F. 498.
Wöhlk, A. 449.
Wyrouboff, G. 496.
Zwerger, R. 479.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 10. Februar 1902.

12q. A. 8236. **Sulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von — dialkylierter p-Amido-p_1-oxydialphylamine; Zus. z. Anm. A. 8025. Anilinfarben und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel. 19/7. 1901.

22b. B. 29973. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines gelben — der Anthracenreihe. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5/9. 1901.

23d. M. 17872. **Ölsäure**, Verfahren zur Behandlung von Fettkörpern zwecks Umwandlung der — in feste Fettsäuren; Zus. z. Pat. 126446. Paul Magnier, Pierre Armand Brangier und Charles Tissier, Paris. 23/2. 1900.

40a. J. 5968. **Amalgamieren von Erzen**, Kollergang zum Zerkleinern und gleichzeitigen —. Thomas Rowland Jordan, New York. 19/11. 1900.

40a. P. 12486. **Sulfiderz**, Verfahren zur Abröstung von fein zerkleinertem —. Hermann Pape und Wilhelm Witter, Hamburg. 20/4. 1901.

85a. F. 15368. **Imprägnieren**, Vorrichtung zum — von Flüssigkeiten mit Gas und zum gleichzeitigen Abfüllen derselben unter Druck. Joseph Fletcher, Clapton. 31/8. 1901.

18. Februar 1902.

12i. E. 7614. **Natriumpolysulfidhaltige Salze**, Verfahren zur Darstellung — aus Schwefel- und Destillationsgasen. Dr. Ernst Erdmann, Halle a. S. 2/5. 1901.

12i. T. 7403. **Sauerstoff**, Verfahren zur Abscheidung von — aus Luft. Friedrich C. Timm, Hamburg, 4/3. 1901.

12k. B. 29081. **Cyanide**, Verfahren zur Herstellung der — der Alkalien aus metallischen Cyanverbindungen. The British Cyanides Company Limited, Oldbury, Engl 19/4. 1901.

12p. K. 21625. **Hydrolyse des Caseïns**, Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen der durch alkalische — entstehenden Spaltungsprodukte; Zus. z. Anm. K. 19126. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 18/7. 1901.

22b. W. 18008. **Flavopurpurin**, Verfahren zur Darstellung von reinem —, allein oder in Gemenge mit Isopurpurin und Alizarin neben gleichzeitiger Gewinnung von reiner Anthraflavinsäure bezw. deren Gemenge mit Isoanthraflavinsäure und Monooxyanthrachinon; Zus. z. Anm. W. 16795. R. Wedekind & Co., Uerdingen a. Rh. 12/8. 1901.

22e. B. 29270. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten des —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15/5. 1901.

22i. N. 5807. **Chromleim**, Verfahren zum Unlöslichmachen des zum Zusammenkleben von Rohhaut dienenden —. Carl Neuhaus, Wien. 15/9. 1900.

30i. D. 11692. **Formaldehyddämpfe**, Apparat zur Erzeugung von —. Fred. George Dieterich, Washington, V. St. A. 1/7. 1901.

39b. H. 25970. **Celluloidähnliche Masse**, Verfahren zur Herstellung —. Franz Hasslacher, Frankfurt a. M. 14/5. 1901.

49f. L. 13958. **Aluminium-Zinklegierung**, Verfahren zum Löthen von Aluminiumgegenständen mittels einer —. Hjalmar Lange, Vesterås, Schweden. 29/1. 1900.

80b. M. 19543. **Kunststeinmasse**, Verfahren zur Herstellung von Mörtel- oder — durch Zumischung von Asphalt od. dgl. zu einer Kalksandmischung. Hans Chr. Meurer, Charlottenburg. 6/4. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I

gegr. 1874

Inhaber:

Patentanwalt **Dr. B. Alexander-Katz.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von

Arnold Reissert.

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

THE FINANCIAL AND COMMERCIAL BANK, LIMITED.

(FINANZ- & HANDELSBANK)

Capital, £ 300 000 Fully Paid. Aktienkapital RM. 6 000 000 Vollbezahlt.

28, Clemens Lane, Lombard Street, LONDON, E.C.

Telegramm-Adresse: AMIRALAT, LONDON.

AN- und *VERKAUF* von *Werthpapieren* an der *LONDONER* Börse. *BELEIHUNG* von sämmtlichen an Londoner und Berliner Börsen kurshabenden Werthpapieren bis *95 pCt.* des Kurswerthes, Lombardzinsfuss von *4 pCt.* angef. *Kontokurseröffnung.* Wechseldiscontirung. *Tägliche Kursberichte. Anfragen* über alle an der Londoner Börse gehandelte Effecten werden ausführlich beantwortet.

Chemiker,

Dr. phil., lang. Assistent an Versuchsanst., gut bewand. auf dem Gebiete der Farbenchemie und deren Anwendung, Inhaber eines D. R.-P., z. Z. Assistent an einer Technischen Hochschule, sucht Stellung in Farben- od. ein. chemischen Fabrik im In- od. Auslande. Beste Zeugn. u. Referenz. Off. u. J. V. 7277 an **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Patente Gegr. 1878

BERLIN N.W.

A. Kuhnt & R. Deissler

Gebrauchsmuster

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. **Nr. 8.** **19. Februar.**

Apparate.

Alfred Wöhlk, *Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat für Unterrichtslaboratorien.* Der App., dessen Prinzip dem Lehrbuch der anorganischen qualitativen Analyse von BARFOED entnommen ist, besteht aus zwei starken MARIOTTE'schen Flaschen von 4,5 cm Tubenweite, welche durch ein Glasrohr mit eingeschliffenem Hahn in Verb. stehen und durch Rohre, welche bis auf den Flaschenboden reichen, entleert werden können. Es folgt ein Waschgefäfs und ein 60 l fassender Glasballon als Druckregulator, sodann eine WOULFF'sche Flasche, aus welcher die Entnahme des H_2S durch eine Zinnrohrleitung in den Arbeitsraum erfolgt. Aus der WOULFF'schen Flasche führt ein U-Rohr in einen 35—40 cm hohen, schmalen, bis $^4/_5$ mit W. gefüllten Cylinder. Aus dem Wasserstand im Rohr ist der Druck in der Leitung zu ersehen. Aus den Flaschen werden nach Bedarf Eisenchlorürlsg. und Schlamm abgezogen. In der Schwefeleisenflasche ist das Schwefeleisen in grofsen Stücken auf Porzellan- oder Glasscherben aufgebracht. (Z. anal. Ch. **41**. 14—17. Januar 1902. [August 1901.] Chem. Lab. der pharm. Lehranst. zu Kopenhagen.) WOY.

I. W. Hinchley, *Über die Trennung fester Körper von verschiedenem spezifischen Gewichte.* Vf. erörtert die Kräfte, die auf ein durch eine Wassersäule fallendes Teilchen einwirken und stellt die Bewegungsgleichung:

$$Kd(G-1)g - Lv^n = Kd\frac{dv}{dt}$$

auf. K und L sind Konstanten, d ist der Durchmesser, G das spezifische Gewicht, g die Beschleunigung, v die Fallgeschwindigkeit, n eine Zahl, die bei geringer Geschwindigkeit 1 ist, aber bei einer kritischen, in den Separatoren gewöhnlich überschrittenen Geschwindigkeit wechselt und dann 1,6—1,8 beträgt. Es existieren demnach zwei Stadien der Bewegung. Im ersten Stadium befindet sich das Teilchen in der Anfangsgeschwindigkeit, im zweiten ist die Bewegung gleichförmig. Dementsprechend existieren zwei Arten von Maschinen für die Trennung fester Körper von verschiedenem spezifischen Gewichte mittels Wasser. Bei der einen Art ist die Form der Teilchen mehr und mehr ohne Einfluſs auf die Wirkung, während bei der anderen die Form der Teilchen ein wichtiger Faktor ist. Die gegenwärtig beste Maschine „LOCKHART's Separator" zählt zur zweiten Art. Die Einrichtung dieser Maschine wird vom Vf. beschrieben und ist durch Abbildungen erläutert. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 10—12. 15/1. 1902. [2/12.* 1901.] London.) ALEXANDER.

A. Landsiedl, *Ein neuer Kaliapparat.* Bei diesem App. sind drei kleinere, untereinander in Verb. stehende Hohlkörper in einen gröfseren Hohlkörper eingeschmolzen, mit welchem sie durch ein Röhrchen kommunizieren. Die Füllung des App. mit dem Absorptionsmittel erfolgt durch Ansaugen bei *b* (Fig. 45), die Entleerung desselben durch Hineinblasen bei *b*. Der durch *a* eintretende Gasstrom passiert nacheinander die kleinen Hohlkörper, dann den grofsen und tritt durch *b*,

das auch durch ein knieförmig gebogenes angeschliffenes Kalirörchen ersetzt sein kann, wieder aus. Der App. ist hauptsächlich als Kaliapp. gedacht und faßt als solcher bei regelrechter Füllung, wie sie Fig. 45 zeigt, ca. 38 g Kalilauge ($2KOH:3H_2O$).

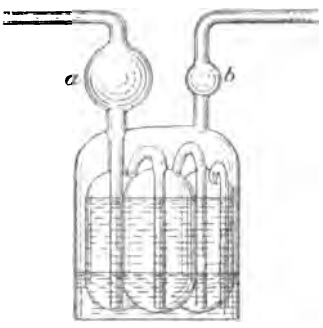


Fig. 45.

Der Apparat kann bei Verbrennungen mit ein und derselben Füllung mehrmals benutzt werden; es empfiehlt sich aber dann, um einer möglicherweise eintretenden und leicht zur Verstopfung desselben führenden Ausscheidung von Bicarbonat an der Eintrittsstelle des Gasstromes vorzubeugen, vor jeder neuen Verbrennung eine Durchmischung der Lauge vorzunehmen. Dieselbe wird leicht erzielt, indem man einige Male abwechselnd erst rasch und stark bei *b* saugt, wodurch die kleinen Hohlkörper nahezu entleert werden, sodann langsam und vorsichtig bei *a* bis zur Füllung der Kugel. Wird der App. vor der Benutzung etwas geschwenkt, so daſs die kleinen Hohlkörper auch aufsen ganz von der Lauge benetzt werden, so wird dadurch die Verteilung der Fl. auf eine grofse Absorptionsfläche bedingt.

Der App. ist durch D.R.G.M. Nr. 152199 gesetzlich geschützt und wird durch die Glasbläserei von V. E. ZAHRADUÍK in Wien V, Krongasse 5, geliefert (Österr. Chemiker-Ztg. **5**. 30.) ARENDT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Harry C. Jones, *Die Molekulargewichte gewisser Salze in Aceton.* DUTOIT und FRIDERICH (Bull. Soc. Chim. Paris **19**. 334; C. **98**. I. 1258) fanden, daſs NH_4CNS, $HgCl_2$, NaJ, LiCl, CdJ_2 in Aceton normale Molekulargewichte zeigen, während nach den Angaben von KAHLENBERG und LINCOLN (The Journ. of Physical. Chem. **3**. 32; C. **99**. I. 810) solche Lsgg. den elektrischen Strom in beträchtlichem Grade leiten. Da ein derartiges Verhalten der Theorie der elektrischen Dissociation in ihrer gegenwärtigen Form widersprechen würde, hat Vf. die Molekulargewichte einiger der erwähnten Salze in Aceton nach der von ihm angegebenen Modifikation der BECKMANN'schen Siedepunktsmethode (Z. physik. Ch. **31**. 119; C. **1900**. II. 321) von neuem untersucht.

CdJ_2. Die Konzentration der untersuchten Lsgg. schwankte zwischen 0,0881 u. 0,4076 *n*, und die gefundenen Molekulargewichte steigen mit der Konzentration von 448,6—510,7 an, während der Formel CdJ_2 der Wert 366 entspricht. Die Moleküle des Kadmiumjodids sind demnach im Aceton in beträchtlichem Grade polymerisiert. DUTOIT und ASTON (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 242; C. **97**. II. 561) fanden, daſs CdJ_2 in Aceton eine merkliche Leitfähigkeit besitzt. Es findet also Polymerisation u. Dissociation in derselben Lsg. statt. — NH_4CNS. Die gefundenen Werte schwanken entsprechend der Konzentration zwischen 88,1—101,6 und sind bedeutend höher, als der normale Wert 76,2. Die Leitfähigkeit des Ammoniumsulfocyanats in Aceton ist gröfser, als die des Kadmiumjodids. Auch in diesem Falle findet Polymerisation u. Dissociation in der gleichen Lsg. statt. — $HgCl_2$ giebt dem normalen Werte 271.2 entsprechende Zahlen, die mit dem Grade der Verdünnung nicht merklich variieren. Die Leitfähigkeit des $HgCl_2$ in Aceton ist sehr gering. — NaJ. Mit der Konzentration steigen die gefundenen Werte von 133,2—143. Auch bei der

gröfsten Konzentration ist der gefundene Wert niedriger, als der normale (149,9). Die Leitfähigkeit von NaJ in Aceton ist nur bei sehr grofsen Verdünnungen von CARRARA (Gaz. chim. ital. **27**. I. 213) bestimmt worden, wobei ein beträchtliches Anwachsen der Leitfähigkeit mit dem Grade der Verdünnung konstatiert wurde. Vf. beabsichtigt, die Leitfähigkeit in stärker konz. Lagg. zu messen. Er nimmt an, dafs auch beim NaJ Polymerisation und Dissociation in der gleichen Lg. stattfinden. — LiCl konnte wegen seiner geringen Löslichkeit in Aceton nicht untersucht werden. (Amer. Chem. J. **27**. 16—22. Januar 1902. [Mai 1901.] Chem. Laboratory. Johns Hopkins Univ.) ALEXANDER.

Harry C. Jones, James Barnes und **Edward G. Hyde**, *Die Gefrierpunktserniedrigung von wässerigem Wasserstoffsuperoxyd.* Die Unterss. der Vff. sollen die Frage entscheiden, ob Wasserstoffsuperoxyd ein gröfseres Dissociationsvermögen besitzt als W.

Die Leitfähigkeit einer wss. Wasserstoffsuperoxydlsg. konnte nicht bestimmt werden, da es nicht gelang, ein Elektrodenmaterial zu finden, durch das H_2O_2 nicht zers. wird. Um ev. auf anderem Wege die Frage des Dissociationsvermögens des H_2O_2 zu entscheiden, stellten Vff. vergleichende Unterss. über den Einfluſs an, den KCl, $NaNO_3$ und KNO_3 auf den Gefrierpunkt von Wasserstoffsuperoxydlsgg. verschiedener Konzentration und auf W. ausüben. In allen Fällen wurde durch die Salze der Gefrierpunkt der Wasserstoffsuperoxydlsgg. weniger herabgesetzt, als der des W. Am gröfsten ist die Differenz beim KNO_3. Die Verschiedenheit des Verhaltens der Salze gegen W. und gegen H_2O_2 kann entweder durch ein gröfseres Dissociationsvermögen des Wasserstoffsuperoxyds oder dadurch bedingt sein, dafs H_2O_2 auf undissociierte Moleküle der Salze polymerisierend einwirkt. Beim KNO_3 ist die Differenz so grofs, dafs Vff. die B. einer Verb. von KNO_3 mit H_2O_2 für wahrscheinlich halten. (Wird fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. **27**. 22—31. Januar 1902. [Dezember 1901.] Johns Hopkins Univ.) ALEXANDER.

G. Levi, *Absorption von Gasen in organischen Lösungsmitteln u. in Lösungen von organischen Lösungsmitteln.* (Vgl. L. W. WINKLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1408; C. **1901**. II. 4 u. G. JUST, Z. physik. Ch. **37**. 342; C. **1901**. II. 81.) Die Bestimmungen wurden in dem noch etwas vereinfachten OSTWALD'schen App. (vergl. OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. II. Auflage. **1**. 615) in wenig abweichender Form ausgeführt. Aus den Unterss. aus *Sauerstoff*, *Methan* u. *Äthylen* in *Methylalkohol*, bezw. *Aceton* folgert Vf.: 1. Methylalkohol u. Aceton haben bezüglich der Gase ein fast gleiches Lösungsvermögen, u. 2. Mit der Zunahme der Temperatur nahm in allen diesen Fällen die Löslichkeit regelmäfsig ab, wie es das allgemeine Gesetz über die Gasabsorption besagt. — Aus den Bestimmungen der Löslichkeit von *Stickstoff* in *Methylalkohol*, bezw. *methylalkoholischen* Lagg. von *Jodkalium*, sowie von *Harnstoff* bei 5°, 10° u. 15° ergiebt sich, dafs das Gesetz von JAHN, $\frac{\alpha-\alpha_1}{M^{1/3}}$ = Konstante, bei Lagg. in Methylalkohol sowohl für Elektrolyten wie für Nichtelektrolyten gilt und in die Form $\frac{l-l_1}{M^{1/3}}$ = Konstante verändert werden kann. Auch das theoretisch von JAHN abgeleitete Gesetz $\frac{C_1}{C_2}$ = 1 bewahrheitet sich ebenfalls für die Lagg. in Methylalkohol, u. zwar besser für die Lagg. von Nichtelektrolyten und etwas weniger gut für die von Elektrolyten. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 513 bis 541. 16/1. 1902. [August 1901.] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Gaëtano Magnanini, *Bezüglich einiger chemischer Gleichgewichte zwischen sauren Salzen und wenig löslichen Salzen.* Die Arbeit enthält Bestimmungen, die

vor 3 Jahren von **Carlo Grimaldi** in der Weise ausgeführt wurden, daſs wss. Lsgg. verschiedener Substanzen in hermetisch geschlossenen Flaschen in einem Thermostaten mehrere Stunden hindurch bis zum Eintritt eines Gleichgewichts mechanisch durchgeschüttelt wurden. Die Unterss. betrafen: a. Saures weinsaures Kalium und saures Kaliumsulfat, b. Gleichgewicht zwischen Weinstein u. saurem Kaliumoxalat, c. Gleichgewicht zwischen Monocalciumphosphat, $CaHPO_4$, u. Weinstein, d. chemisches Gleichgewicht zwischen Calciumsulfat u. Weinstein, e. Calciumsulfat u. Weinstein bei Ggw. von A., f. Calciumsulfat in Weinstein u. Weinsäure, g. Calciumsulfat in Weinstein, Weinsäure und Kohlensäure und h. Löslichkeit von Calciumtartrat in W., A. u. in mit Weinsäure angesäuerten Fll. — Die Unterss. werden fortgesetzt, und in einer späteren Mitteilung ihre Ergebnisse näher erörtert werden. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 542—49. 16/1. 1902. [Mai 1901.] Modena. Allgem. chem. Lab.) ROTH.

Anorganische Chemie.

H. Dufet, *Krystallformen vom Neodym-, Praseodym- und Samariumsulfat.* Alle drei von CHENAL u. DOUILHET dargestellten und, wie die spektroskopische Unters. ergeben hat, sehr reinen Salze sind gleich dem Didymsulfat monoklin und allesamt isomorph. Es hat:

$(SO_4)_3Nd + 8H_2O$ . . . . 0,994 65 : 1 : 0,880 93, ac = 88° 17′ 0″;
$(SO_4)_3Pr_2 + 8H_2O$ . . . . 0,990 26 : 1 : 0,882 78, ac = 88° 24′ 10″;
$(SO_4)_3Sm_2 + 8H_2O$ . . . . 1,001 03 : 1 : 0,881 92, ac = 88° 16′ 40″.

Die Ergebnisse dieser krystallographischen Unterss. stimmen ganz gut mit denen von FOCK (Z. Krystall. **32**. 251), etwas weniger gut mit denen von KRAUS (Z. Krystall. **34**. 406) überein, welch letzterer jedoch über weniger Material verfügte. Die Messungen von MARIGNAC, BUNSEN und RAMMELSBERG dürften an unreinerem, bezw. weniger gut krystallisiertem Material angestellt sein. Wegen der Ergebnisse der eingehenden optischen Unterss. der Salze sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 373—403.) HAZARD.

de Forcrand u. **Fonzes-Diacon**, *Über einige physikalische Eigenschaften des Selenwasserstoffs.* Von reinem Selenwasserstoff, welcher nach dem früher (FONZES-DIACON, C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1314; C. **1900**. II. 19) beschriebenen Verf. dargestellt worden war, haben Vff. folgende Eigenschaften bestimmt: Kp_{760}. —42°, $D^{-42°}$. 2,12, F. —64°; Löslichkeit in W.: 3,31 Vol. bei +13,2°, 3,77 Vol. bei +4°, 3,43 Vol. bei +9,65° u. 2,70 Vol. bei +22,5°. Bei 0° konnte die Löslichkeit wegen der B. eines krystallinischen Hydrats, über welches später berichtet werden soll, nicht ermittelt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 171—73. [20/1.*].) HESSE.

J. C. u. F. C. Blake, *Über den Verlauf der Hydratation der Metaphosphorsäure.* Eine wss. Lsg. von Metaphosphorsäure wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur, entsprechend der vorhandenen Menge W., langsam in Pyro- oder Orthophosphorsäure um. Vff. haben den Verlauf dieser Rk. nach der von DUANE (Am. J. Science, SILLIMAN **11**. 349; C. **1901**. II. 10) beschriebenen, auf der Änderung des Brechungsindexes beruhenden Methode zu bestimmen versucht. Auf einer Tafel ist das erhaltene Kurvenbild wiedergegeben. Da durch besondere Verss. festgestellt wurde, daſs die Bedingungen des GULDBERG-WAAGE'schen Gesetzes nicht erfüllt sind, d. h. daſs die Menge der unveränderten Substanz dem Verlauf der Rk. nicht proportional ist, entspricht das Kurvenbild nicht dem Reaktionsverlauf. Zur richtigen Interpretation der erhaltenen Resultate müssen neue Versuchsreihen angestellt werden, was den Vff.

zur Zeit nicht möglich ist. (Amer. Chem. J. **27**. 68—74. Januar. Hale Physical Laboratory. University of Colorado.) ALEXANDER.

J. H. Kastle und **Mary E. Clarke**, *Über die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch verschiedene Substanzen bei hohen Temperaturen.* Die Beobachtung, daſs $Cr(OH)_3$ in der Hitze auch in neutraler oder schwach saurer Lsg. mit H_2O_2 Sauerstoff entwickelt, hat die Vff. veranlaſst, die Einw. einer Reihe von Substanzen auf H_2O_2 in der Siedehitze zu studieren. Während einige dieser Substanzen das H_2O_2 bei 100° rasch zersetzen, sind andere augenscheinlich ohne jede Einw. Die Vff. haben die innerhalb einer bestimmten Zeit entwickelten Sauerstoffmengen gemessen u. zu ihren Verss. jedesmal $^1/_{1000}$ des Molekulargewichts der zu untersuchenden Substanz in Grammen verwandt, die gefundenen Zahlen müssen im Original eingesehen werden. Bemerkenswert ist, daſs die Geschwindigkeit, mit welcher die Zers. des H_2O_2 eintritt, bei einzelnen Substanzen sehr verschieden ist, auch hierüber sind vergleichende Messungen ausgeführt worden. Viele Substanzen scheinen eine rein katalytische Wirkung auf H_2O_2 auszuüben; allgemeine Schlüsse über die Ursache der Zers. des H_2O_2 haben sich aus den beobachteten Fällen noch nicht herleiten lassen. (Amer. Chem. J. **26**. 518—26. Dezbr. [Oktbr.] 1901. Lexington. State College of Kentucky.) HENLE.

Atherton Seidell, *Löslichkeit von Natriumsulfat- und Natriumchloridgemischen.* Vf. hat im Anschluſs an eine umfassendere Arbeit über die Löslichkeit von Salzgemischen in W. die Löslichkeitsverhältnisse von Gemischen von Natriumsulfat und Natriumchlorid untersucht. Wegen der Tendenz des Natriumsulfats, übersättigte Lsgg. zu bilden und im Krystallwassergehalt zu variieren, bietet dieses Salzpaar besondere Verhältnisse dar. Die Resultate der Unters. sind in Tabellen und Kurven niedergelegt. Aus denselben geht unter anderem hervor, daſs die Umwandlung des Dekahydrats in anhydrisches Na_2SO_4 bei Temperaturen unter 33° möglich ist, wenn sich die Krystalle in Kontakt mit kons. Chlornatriumlsgg. befinden. (Amer. Chem. J. **27**. 52—62. Januar. Bureau of Soils, U. S. Departement of Agriculture. Washington.) ALEXANDER.

Allerton S. Cushman, *Über einige komplexe Thalliumverbindungen und die Konstitution von Doppelsalzen.* Fast gleichzeitig mit der Abhandlung des Vf.'s über isomere Thalliumverbb. (Amer. Chem. J. **24**. 222; C. **1900**. II. 837) ist eine denselben Gegenstand behandelnde Arbeit von R. J. MEYER (Z. anorg. Ch. **24**. 321; C. **1900**. II. 520) erschienen, deren Ergebnisse in verschiedenen wesentlichen Punkten von denen des Vf.'s abweichen. Insbesondere faſst MEYER im Gegensatz zu CUSHMAN das Thalliumchlorid, $TlCl_3$, als komplexes Salz auf und schreibt ihm die Formel $(TlCl)Cl_2$ zu, weil nämlich bei der titrimetrischen Bestimmung des Chlors mit $AgNO_3$ und Rhodanammonium nach VOLHARD nur etwa $^2/_3$ des wirklichen Gesamtchlorgehalts gefunden werden. Vf. hat die Angaben MEYER's geprüft und gefunden, daſs in der That bei Anwendung der VOLHARD'schen Methode zu wenig Chlor gefunden wird, doch beruht dies nicht etwa auf einer unvollkommenen Fällung des Cl durch $AgNO_3$, sondern darauf, daſs der Rhodanwasserstoff durch die oxydierende Einw. der Thalliionen zerstört u. in HCN umgewandelt wird. — Von der Bindung des Krystallwassers in Salzen kann man sich eine Vorstellung machen, wenn man annimmt, daſs Sauerstoff vierwertig auftreten kann und dadurch die Bindung des Krystallwassers im Inneren des Salzmoleküls ermöglicht; von diesem Gesichtspunkt ausgehend, schlägt Vf. für das Thalliumchloridtetrahydrat, $TlCl_3 \cdot 4H_2O$, die Formel $H_2O : Cl \cdot H_2O \cdot Tl(Cl : OH_2)_2$ vor, welche auch für die gröſsere Stabilität des einen Wassermoleküls gegenüber den drei anderen eine befriedigende Erklärung liefert.

Das *Thalliumchloridtetrahydrat* hat Vf., ähnlich wie MEYER, durch Einleiten von

Cl in eine Suspension von TlCl in W. und Eindampfen bei 80° erhalten, es bildet schöne orthorhombische Krystalle, die, entgegen der Angabe MEYER's, luftbeständig u. nicht hygroskopisch sind. Beim Entwässern des Salzes im Exsikkator oder durch Erwärmen auf 55° soll nach MEYER *Thalliumchloridmonohydrat* entstehen, nach den Unterss. des Vf.'s ist es nicht möglich, auf diesem Wege das Monohydrat rein darzustellen, da beim Entwässern des Tetrahydrats auch Cl entweicht. — Für die von MEYER dargestellte *Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure*, $TlCl_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$, schlägt Vf. unter Zugrundelegung des vierwertigen O die Formel $HCl:Cl \cdot H_2O \cdot Tl(Cl:OH_2)_2$ vor. — Durch Lösen des Thalliumchlorids in Ä. u. Abblasen des Ä. im Luftstrom giebt MEYER an, *Thalliumchloridäthyläther*, $TlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, erhalten zu haben. Da MEYER eine Verbrennung dieses Körpers nicht ausgeführt, sondern den Äthergehalt der Verb. lediglich durch Bestimmung des Gewichtsverlustes festgestellt hat, da andererseits das Molekulargewicht des Ä. nahezu übereinstimmt mit dem vierfachen Molekulargewicht des W., so dafs die Verbb. $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ und $TlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, was den Gehalt an Tl und Cl angeht, ziemlich dieselbe prozentische Zus. haben, so hat Vf. die Verss. MEYER's wiederholt und das derart gewonnene Prod. verbrannt; es hat sich gezeigt, dafs letzteres nur eine Spur Ä. enthält, die zweifellos in den Krystallen mechanisch eingeschlossen ist, im übrigen krystallisiert das Thalliumchloridtetrahydrat aus äth. Lsg. unverändert als solches wieder heraus. — Das von MEYER aus der „Ätherverb." dargestellte wasserfreie Thalliumchlorid hat Vf. ebensowenig erhalten können wie den von ersterem beschriebenen *Thalliumchloridäthylalkohol*, $TlCl_3 \cdot C_2H_5OH$. (Amer. Chem. J. **26**. 505—18. Dezember 1901. Chem. Lab. of Bryn Mawr College.) HENLE.

Charles Baskerville, *Einige chlorwasserstoffhaltige Sulfate.* 1. Quecksilberverbindungen (in Gemeinschaft mit **Lionel Weil**). Schon DITTE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 361) erhielt beim schwachen Erhitzen von Merkurisulfat im HCl-Strom eine Verb. der Zus. $HgSO_4 \cdot HCl$. Dieselbe Verb. gewannen die Vff. bei Behandlung von 20 g $HgSO_4$ mit 20 ccm konz. HCl, Abdampfen des Säureüberschusses und Sublimation des Rückstandes bei 240° im Luftstrom. Beim schwachen Erhitzen von $HgSO_4$ in einem Strom von trockenem HCl wurde die weifse, krystallinische Verb. $HgSO_4 \cdot 2HCl$ erhalten, die sehr zerfliefslich ist. Beim Erhitzen einer Lsg. von $HgCl_2$ in konz. H_2SO_4 entstehen endlich gut ausgebildete monokline Krystalle der Zus. $HgSO_4 \cdot 2HCl \cdot H_2O$. — 2. Kadmiumverbindungen (in Gemeinschaft mit **Isaac F. Harris**). Erhitzt man die Verb. $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ im HCl-Strom auf 150°, so werden 4 Mol. H_2O durch HCl ersetzt unter B. der Verb. $3CdSO_4 \cdot 4H_2O \cdot 4HCl$. Bei 200° geht alles W. verloren, und es entsteht die Verb. $3CdSO_4 \cdot 8HCl$, während bei längerer Einw. von HCl bei dieser Temperatur oder bei kurzem Erhitzen auf Rotglut die gesamte Schwefelsäure entfernt wird und die Verb. $CdCl_2$ resultiert. Die erhaltenen neuen Verbb. sind sehr zerfliefslich und schliefsen meist mechanisch HCl ein, so dafs ihre Analyse Schwierigkeiten bietet. — Mit Zinksulfat wurden ähnliche Resultate erhalten. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 894—97. 21/1. 1902. [23/4. 1901.] University of North Carolina.) FAHRENHORST.

Marcel Guichard, *Bemerkungen über die Molybdänoxyde.* Nach einigen neueren Arbeiten von KLASON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 148; C. **1901**. II. 559. 560) und BAILHACHE (S. 251) müfste man nunmehr annehmen, dafs fünf verschiedene blaue Molybdänoxyde bekannt wären. Mehrere von diesen Oxyden haben sehr ähnliche Zus. Schliefst man aber die Ggw. überschüssiger Molybdänsäure und den Zutritt der Luft bei der B. der blauen Oxyde nicht vollständig aus, so kann man nicht wissen, ob eine einheitliche Verb. vorliegt. Nach Ansicht des Vf.'s kann man nur dann mehrere blaue Molybdänoxyde annehmen, wenn diese Oxyde in physikalischer

oder chemischer Beziehung Unterschiede aufweisen. Wenn die Unterschiede in der chemischen Zus. gering sind, so müssen sie der Ggw. von Molybdänsäure zugeschrieben werden. Vf. hält alle neu beschriebenen blauen Molybdänoxyde für identisch mit dem von ihm dargestellten Prod. oder diese Oxyde sind Mischungen des letzteren Oxyds mit Molybdänsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 173—74. [20/1.*].) HESSE.

Organische Chemie.

Paul Coughlin, *Über die Darstellung von Bromoform durch Elektrolyse.* ELBS und HERZ (Z. f. Elektrochemie **4**. 113; C. **97**. II. 695) konnten bei ihren Verss., analog dem Jodoform auch Bromoform durch Elektrolyse von wss. Lagg. von Bromkalium, Natriumcarbonat und Alkohol, bezw. Aceton darzustellen, nicht zu positiven Resultaten gelangen. Vf. hat die Verss. zur elektrolytischen Darst. von Bromoform von neuem aufgenommen. Nachdem einmal eine geringe Menge $CHBr_3$ durch Elektrolyse einer KBr, Na_2CO_3 und Aceton enthaltenden Lag. erhalten worden war, gelang es, die Bedingungen festzustellen, unter denen die Ausbeute 100% der der Gleichung:

$$6Br + (CH_3)_2CO + H_2O = CHBr_3 + CH_3COOH + 3HBr$$

entsprechenden Menge beträgt. Es erwies sich am besten, bei einer Anodenstromdichte von 3,8 Ampère auf 1 qcm u. einer Temperatur von 25° eine Lag. zu elektrolysieren, die aus 75 ccm W., 25 g KBr und 10 ccm Aceton bestand. Erhöhung der Temperatur und Änderung des Verhältnisses von KBr zum Aceton beeinflussen die Ausbeute in ungünstiger Weise. Bei Anwendung von Alkohol an Stelle des Acetons konnte nur eine geringe Menge $CHBr_3$ erhalten werden. (Amer. Chem. J. **27**. 63—68. Januar 1902. [25/5. 1901.] Electrochemical Laboratory Indiana Univ.) ALEXANDER.

Fernand Gaud, *Über die Zersetzung des Acetylens beim Verbrennen.* Vf. hat die Erscheinung, daſs beim Brennen von Acetylen an den Brenneröffnungen eine Ausscheidung von Kohle etc. stattfindet, näher untersucht. Beim Verbrennen von reinem und von unreinem, H_2S und Thioverbb. enthaltenden Acetylen ergab sich, daſs unter bestimmten Bedingungen eine Zers. des reinen Acetylens stattfinden kann, daſs aber die Ggw. von Verunreinigungen diese Zers. beschleunigt. In der vorliegenden Arbeit behandelt Vf. zunächst die Verbrennung des reinen Acetylens und berichtet über seine Unterss. über die Einw. der Schnelligkeit der Gasausströmung auf diese Zers. Es ergiebt sich, daſs die B. eine Ausscheidung von Kohle nicht erfordert, wenn das Gas so schnell ausströmt, daſs ein normales Brennen stattfinden kann. Wird die Geschwindigkeit der Gasausströmung auf ca. $^1/_5$ der normalen reduziert, so erfolgt schnell Zers. und Ausscheidung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 175—77. [20/1.*].) HESSE.

Dimitrius Marko, *Über den fünfatomigen Alkohol aus Diallylpropylcarbinol.* (J. pr. Chem. [2] **65**. 45—48. — C. **1901**. I. 997.) RASSOW.

Adolf Franke, *Über einen dem Pinakon isomeren Glykol aus Aceton.* Nach KOEHLICHEN (Z. physik. Ch. **33**. 131; C. **1900**. I. 1060) wird Aceton durch kalte Natronlauge infolge aldolartiger Kondensation in Diacetonalkohol, $CH_3COCH_2 \cdot COH(CH_3)_2$, umgewandelt, welch' letzterer durch Reduktion in einen vom Pinakon, $(CH_3)_2COH—COH(CH_3)_2$, verschiedenen β-Glykol, $CH_3CHOHCH_2 \cdot COH(CH_3)_2$, übergeht. Hieraus folgt, daſs bei der B. von Pinakon aus Aceton (durch Reduktion mit Na in Pottaschelsg.) eine intermediäre B. von Diacetonalkohol nicht stattfindet, und dem Pinakon die Konstitution des β-Glykols nicht etwa zukommen kann.

Glykol, $C_6H_{14}O_2$ *(Methyl-2-pentandiol-2,4)*, durch Reduktion des Diacetonalkohols mit Aluminiumamalgam erhalten, bildet eine farblose, pinakonähnlichriechende Fl., Kp_{740}. 190—194°, l. in W., A., Ä., D^{22}. 0,9231. Sein durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestelltes *Diacetat*, $C_8H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$, ist eine angenehm esterartig riechende Fl., Kp. 208—210°, Kp_{12}. 95°. Der neue Glykol wird im Gegensatz zum Pinakon von sd., verd. H_2SO_4 kaum angegriffen. (Monatshefte f. Chemie **22**. 1067—72. 15/1. 1902. [17/10. 1901.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. v. Prof. LIEBEN.) v. SODEN.

Léo Vignon u. **F. Gerin**, *Nitromannit und Nitrocellulose.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 24—26. 20/1. — C. **1901**. II. 983.) HESSE.

Léo Vignon u. **F. Gerin**, *Über die reduzierenden Eigenschaften einiger Salpetersäureester.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 26—28. 20/1. — C. **1901**. II. 1044.) HESSE.

Léo Vignon u. **F. Gerin**, *Nitroderivat des Pentaerythrits.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 28—30. 20/1. — C. **1901**. II. 1114.) HESSE.

Léo Vignon u. **F. Gerin**, *Nitroderivate des Arabits und Rhamnits. Konstitution einiger Salpetersäureester.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 30—32. 20/1. Lyon. Univ.-Lab. — C. **1901**. II. 1150.) HESSE.

Arthur Lachman, *Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Nitro- und Nitrosoverbindungen. (Eine Erwiderung an J. Bewad.)* Vor kurzem hat BEWAD (vgl. J. pr. Chem. **63**. 94. 193; C. **1900**. II. 724. 942; **1901**. I. 819. 999) versucht, die vollständige Analogie der Einw. von Zinkäthyl auf Carbonylverbb. einerseits und Stickstoff-Sauerstoffverbb. andererseits zu beweisen. Vf. erkennt zunächst mit Rücksicht auf seine eigenen Arbeiten über denselben Gegenstand (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 433; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1022; C. **99**. II. 110; **1900**. I. 1065) BEWAD die Priorität zu und sucht sodann einige ernste Irrtümer in des letzteren Autors Arbeiten richtig zu stellen.

Die Reaktion zwischen Diphenylnitrosamin und Zinkäthyl ist vom Vf. in seiner zweiten Arbeit (l. c.) aufgeklärt worden, und der Verlauf ist jedenfalls ganz analog dem der von BEWAD beschriebenen Einw. von Zinkäthyl und dann W. auf Alphylnitrite. Bezeichnet man die an ·NO gebundene Gruppe mit X, so lassen sich beide Rkk. durch die Gleichung darstellen:

$$[X\cdot NO + Zn(C_2H_5)_2] + 2H_2O = X\cdot H + (C_2H_5)_2\cdot NOH + Zn(OH)_2.$$

BEWAD's Erklärung seiner Reaktion wird dadurch hinfällig. Es liegt hier anscheinend eine allgemeine Rk. der nicht direkt an Kohlenstoff gebundenen Nitrosogruppe vor, aber eine Analogie zwischen dem Verhalten der Nitroso- und dem der Carbonylgruppe wird man vergebens suchen.

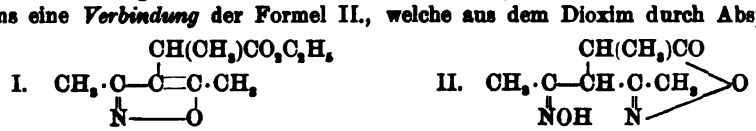
Das Verhalten der Nitroverbb. zu Zinkäthyl ist ein weit komplizierteres, und BEWAD ist hier bei der Auslegung seiner Resultate (l. c.) ebenfalls durch die angenommene Analogie mit der Carbonylgruppe auf falsche Wege geleitet worden. Einige seiner Formeln widersprechen sich sogar selbst. Vf. zieht zur Unterstützung seiner Ansichten einige Thatsachen aus BEWAD's und seinen eigenen Arbeiten heran, hält jedoch das Gebiet noch nicht für genügend aufgeklärt, um einwandfreie Gleichungen aufstellen zu können. Er kommt im Gegensatz zu BEWAD zu den Schlüssen, daſs das Verhalten der Stickstoff-Sauerstoffverbb. gegen Zinkäthyl keineswegs dem der Carbonylverbb. analog ist, und daſs verschiedene Klassen der ersteren sich gänzlich verschieden verhalten; nur für die kleine Gruppe der Nitrosoverbb., welche das N-Atom nicht direkt an C gebunden enthalten, ist zur Zeit eine einigermaſsen klare Erkenntnis der Einzelheiten des Reaktionsverlaufs möglich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 897—902. 21/1. 1902. [Aug. 1901.] Eugene. Oregon.) FAHRENHORST.

Alexander Karl Nowak, *Über Paraldol und zähflüssigen Acetaldol.* Der gewöhnliche dünnflüssige, die monomolekulare Form darstellende Acetaldol geht nach mehr oder weniger kurzer Zeit bekanntlich in eine zähflüssige Form über, welche meist rasch zu dem krystallinischen Paraldol erstarrt. Beide, die zähflüssige und die krystallinische Form sind ein u. derselbe Körper u. zwar dimolekularer Acetaldol. Je nach dem Grade der Reinheit wird der zähflüssige Aldol rascher oder langsamer krystallinisch. Läfst man 20 g einer gesättigten Pottaschelösung 10 Stunden auf eine Lsg. von 50 g Acetaldehyd in 200 g A. (oder Aceton) einwirken, so entstehen zwei Schichten; aus der oberen alkoh. Schicht kann man durch Destillation zähflüssigen Aldol in guter Ausbeute isolieren. Molekulargewichtsbestimmungen in dissociierenden (Aceton, Phenol, Eg., Ä.) wie associierenden (Chlf.) Lösungsmitteln ergaben, dafs die Molekulargröfse des Paraldols und zähflüssigen Aldols auch in Lösung die gleiche ist, und zwar nähert sie sich in verd. Lsg. dem monomolekularen, in konz. Lsg. dem dimolekularen Aldol. Im Vakuum bei 1—2 mm sublimiert Paraldol, ohne zu schmelzen (Temperatur ca. 73°). Zähflüssiger Aldol destillierte bei 73° u. 16 mm Druck und schied sich hauptsächlich in Krystallen, zum kleineren Teile zähflüssig, bezw. dünnflüssig aus. (Monatshefte f. Chemie **23**. 1140—45. 15/1. 1902. [11/7.* 1901.] Wien. Chem. Univ.-Lab. v. Prof. Lieben.) v. Soden.

Fr. March, *Einwirkung der Monohalogenpropionsäureester auf Natriumacetylaceton.* Bei 10-stündigem Erhitzen von 60 g Natriumacetylaceton mit 90 g α-Brompropionsäureester auf 120—140° am Rückflufskühler wird nach der Gleichung:

$$(CH_3CO)_2CHNa + CH_3\cdot CHBr\cdot CO_2C_2H_5 = NaBr + (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2C_2H_5$$

der *α-Methyl-$\beta\beta$-diacetylpropionsäureäthylester*, $C_{12}H_{18}O_4$, erhalten; gelbliches Öl, Kp_{10}. 128—130°, Kp_{23}. 149—151°, D^{15}. 1,067, giebt mit Eisenchlorid dunkelrote Färbung, mit Cu-Acetat keinen Nd. Beim Behandeln mit Natriumäthylat entsteht *α-Methyllävulinsäureäthylester*, Kp. 206—208°. — *α-Methyllävulinsäuresemicarbazon*, F. 191°. — Bei der Einw. von Hydroxylamin auf α-Methyl-$\beta\beta$-diacetylpropionsäureäthylester entsteht gleichzeitig das entsprechende Dioxim und das Oxazol: *Dioxim des α-Methyl-$\beta\beta$-diacetylpropionsäureäthylesters*, $C_{12}H_{18}O_4N_2$, F. 133°, l. in Ä. und sd. A., wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. — *Dimethyloxazolmethylessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{15}O_3N$ = I., farbloses Öl, Kp_{21}. 143—145°, l. in A. und Ä. — *Dimethyloxazolmethylessigsäure*, $C_8H_{11}O_3N$, farblose Nadeln, F. 106°, l. in Ä., zl. in W. — Cu-Salz, grüne Krystalle, F. 254—255°, unl. in W. und A. — Wird bei der Darst. des Dioxims die Lsg. ca. 24 Stdn. zum Sieden erhitzt, so erhält man an Stelle des Dioxims eine *Verbindung* der Formel II., welche aus dem Dioxim durch Abspalten



von C_2H_5OH entstanden ist, F. 203—204°, swl. in Ä., zl. in sd. A., giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. — Der α-Methyl-$\beta\beta$-diacetylpropionsäureester vereinigt sich mit 2 Mol. Semicarbazid unter B. eines Semicarbazons, F. 207—208°.

Durch Einw. von β-Chlorpropionsäureester auf Natriumacetylaceton wurde der somere Ester erhalten: $\beta\beta$-Diacetylbuttersäureäthylester, $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, Kp_{15}. 154—155°, unl. in W., l. in A. und Ä., alkoh. Lsg. wird von Eisenchlorid gefärbt. — Cu-Verb., $(C_{12}H_{17}O_4)_2Cu$, grauer Nd., F. 209°, unl. in W., ll. in Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 179—81. [20/1.*].) Hesse.

Theodor Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* 10. **Heinrich Thyssen**, *Das Hydrazid der α-Thiophencarbonsäure.* Da *Amidothiophen* aus Nitro-

thiophen nur äufserst schwierig entsteht (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1491. 2316) versuchte Vf., zu dieser Verb., vom *Ester* der *α-Thiophencarbonsäure* ausgehend, nach der CURTIUS'schen „Azidmethode" zu gelangen. Zugleich wäre auf diesem Wege ein Amidothiophen von sicher bekannter Konstitution erhalten worden, während die Stellung der Nitrogruppe im Nitrothiophen nicht sicher ist. Vf. erhielt aus dem α-Thiophencarbonsäureester das Hydrazid und Azid dieser S. und daraus Thienylurethan und Dithienylharnstoff, dagegen mifslang die Gewinnung des α-Thiophenamins wegen der grofsen Säureempfindlichkeit dieser Substanz. Die neu dargestellten Verbb. zeigen, besonders in physikalischer Beziehung, eine ausgezeichnete Analogie zu den entsprechenden Benzolderivaten.

Experimentelles. *Jodthiophen*, C_4H_3SJ. Darst. Zu einem Gemisch von 40 g gelbem Quecksilberoxyd und 25 g Thiophen wird allmählich Jod gegeben und das in Ä. aufgenommene Prod. im Vakuum rektifiziert. Ausbeute 64% der Theorie. Wasserhelles Öl. Kp_{15}. 73°. Im Dunklen beständig. Die Umwandlung in α-Thiophencarbonsäureester durch Chlorameisensäureester und Natriumamalgam (s. NAHNSEN Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 2192) liefert nur geringe Ausbeuten (12—15% der Theorie). — *Propiothienon*, $C_4H_3S \cdot CO \cdot C_2H_5$. Darst. Aus Thiophen u. Propionylchlorid nach KRÄKELER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 677) in guter Ausbeute. Kp_{20}. 116°. — *α-Thiophencarbonsäure*, $C_4H_3S \cdot CO_2H$. Darst. Aus Propiothienon (5 g) in alkal. Lg. durch 1%ige Kaliumpermanganatlsg. bei 30—40°. Ausbeute 3 g. — *α-Thiophencarbonsäureäthylester*, $C_4H_3S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die sd. alkoh. Lg. der S. Reinigung durch Dest. mit Wasserdampf. Helles Öl. Kp_{25}. 115°. — *α-Thiophencarbonsäurehydrazid*, $C_5H_6ON_2S = C_4H_3S \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Darst. In sd. Hydrazinhydrat (5 g) wird tropfenweise Thiophencarbonsäureester eingetragen und längere Zeit gekocht. Ausbeute bis 91% der Theorie. Lange, derbe Nadeln aus W. oder verd. A. F. 136°. In h. A. zll., in h. W. und Bzl. ll., in k. Ä. und in Lg. wl. 100 Teile W. lösen bei 18—19° 2,5 Teile Hydrazid. Reduziert k. ammoniakal. Silberlsg. und sd. FEHLING'sche Lg. Wird durch sd. konz. SS. u. Alkalien hydrolysiert. Chlorhydrat, $C_5H_6ON_2S \cdot HCl$; B. in möglichst trockenem A. durch äth. Chlorwassersoff; Ausbeute 80% der Theorie. Kleine, weifse Nädelchen aus A. F. 247° unter Zers. In W. und sd. A. ll., in Ä. und Bzl. unl. Natriumthiophencarbonsäurehydrazid, $C_5H_5ON_2S \cdot Na$; flockiger, gelber Nd. durch alkoh. Natriumäthylat und Ä. Zers. gegen 260°.

Benzalthiophencarbonsäurehydrazid, $C_{12}H_{10}ON_2S = C_4H_3S \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd durch Schütteln mit W. Schöne, feine, glänzende Nadeln aus A. F. 177°. In h. A., Bzl., Chlf., Eg. ll., in W. und Lg. unl. — *o-Oxybenzalthiophencarbonsäurehydrazid*, $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_4H_3S \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus dem Hydrazid durch w. Salicylaldehyd. Feine, gelbliche Nadeln aus A. F. 176°. In absolutem A., Aceton, sd. Ä. und Chlf. ll., in W. und k. Ä. unl. — *Acetessigesterthiophencarbonsäurehydrazid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_4H_3S \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Hydrazid und Acetessigester in der Wärme. Schwammige Krystallmasse aus verd. A. F. 112°. In A., Aceton, Chlf. ll., in w. W. und Ä. zl. — *Acetonthiophencarbonsäurehydrazid*, $C_8H_{10}ON_2S = C_4H_3S \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. B. Aus dem Hydrazid durch trockenes, warmes Aceton. Schöne Krystalle aus verdunstendem A. F. 118°. In Ä., A. und w. Bzl. ll., in W. und Lg. unl. Wird durch w. W., SS. und Alkalien leicht gespalten. — *Acetylthiophencarbonsäurehydrazid*, $C_7H_8O_2N_2S = C_4H_3S \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus dem Hydrazid durch h. Essigsäureanhydrid. Schöne Krystalle aus verd. A. F. 172°. In w. W., A., Bzl. ll., in w. Xylol wl., in Lg. und Ä. unl. — *Benzoylthiophencarbonsäurehydrazid*, $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_4H_3S \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Die wss. Hydrazidlsg. wird tropfenweise mit Benzoylchlorid u. Natronlauge versetzt. Schwammige Krystallmasse aus A. In w. A. ll., in k. A. und Lg. wl.

Symmetrischsekundäres Dithiophencarbonsäurehydrazin, $C_{10}H_8O_2N_2S$ = $C_4H_3S \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_3S$. B. Thiophencarbonsäurehydrazin wird in sd. A. mit alkoh. Jodlsg. versetzt. Schwammige Krystalle aus A. F. 262°. In w. A. und Aceton ll., in sd. W. wl., in Bzl., Lg. u. Ä. unl. — *α-Thiophencarbonsäureazid*, $C_5H_3ON_3S$ = $C_4H_3S \cdot CO \cdot N_3$. B. Aus salzsaurem Thiophencarbonsäurehydrazid durch wss. Natriumnitrit oder in besserer Ausbeute bei vorsichtigem Ansäuern der gemischten Lsg. von Hydrazid und Natriumnitrit mit verd. Schwefelsäure. Ausbeute 93% der Theorie. Blätterige, gelbliche Krystallmasse. Greift die Schleimhäute stark an. F. 37° ohne Verpuffung. In Ä. ll., in W. sl., in Alkalien ll. — *α-Thiophensäureanilid*, $C_{11}H_9ONS$ = $C_4H_3S \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus Thiophensäureazid und Anilin beim Stehen in der Kälte. Prachtvolle Blättchen. F. 140°. Ist identisch mit der Verb. von LEUCKART und SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2340) aus Phenylisocyanat, Thiophen und Aluminiumchlorid. — *Phenylthienylharnstoff*, $C_{11}H_{10}ON_2S$ = $C_4H_3S \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus Thiophensäureazid und h. Anilin unter heftiger Rk. Schöne, weiße Nadeln aus verd. A. F. 215° unter Zers. In Ä., w. A. Bzl. ll., in w. W. u. Xylol wl. — *Thienylurethan (Thienylcarbaminsäureäthylester)*, $C_7H_9O_2NS$ = $C_4H_3S \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Thiophensäureazid durch sd. absoluten A. und Extraktion des schwarzen Rohprod. mit sd. Lg. Ausbeute 60% der Theorie. Wunderschöne, glänzende, farblose Nadeln aus Lg. F. 48°. In A., Bzl., Chlf., Ä., w. Lg. sll., in w. W. wl., in konz. SS. ll. — *Dithienylharnstoff*, $C_9H_8ON_2S_2$ = $C_4H_3S \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_4H_3S$. B. Aus dem Azid bei vorsichtigem Erwärmen mit viel W. Ausbeute 35%. Bräunliche oder grauviolette Nadeln aus verd. A. F. 224°. In Eg., A., sd. Ä. ll., in w. Bzl. und h. W. wl., in verd. Alkalien unl. — *Thienylurethan* wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° u. 50° unter Salmiakbildung vollständig zers., ebenso durch alkoh. Salzsäure oder Schwefelsäure; α-Thiophenamin ließ sich bei keinem Vers. nachweisen. (J. pr. Chem. [2] **65**. 1—19. 9/1. 1901. [März 1899.] Bonn und Heidelberg. Univ.-Lab.) RASSOW.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren*. 11. **Robert Leimbach**, *Das Hydrazid der Brenzschleimsäure*. Vf. hat versucht, nach der „Azidmethode" das *α-Furanamin* darzustellen; diese Verb. scheint aber gegen SS. und Alkalien so unbeständig zu sein, daß ihre Gewinnung durch Spaltung des *Furanurethans* ebensowenig gelang wie die analoge Darst. des Thiophenamins (s. das vorstehende Ref.) oder des Aminopyrrols (s. PICCINI u. SALMONI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 395; C. **1900**. I. 266). Zur gleichen Zeit wie der Vf. hat FREUNDLER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 423; C. **97**. I. 1023) den Abbau der Brenzschleimsäure zum Furanamin nach der HOFMANN'schen und der CURTIUS'schen Methode versucht; das Ergebnis war auch negativ. Vf. hat mehrfach starke Abweichungen von den FREUNDLER'schen Resultaten bekommen. — In der Furanreihe begegnete man gegenüber der Benzolreihe bei der Darst. der folgenden Verbb. mehrfach großen Schwierigkeiten. Die Umwandlung des Azids in Furanurethan ist wegen der großen Zersetzlichkeit dieser Verb. mit starken Verlusten verknüpft; den *Difuranharnstoff*, $(C_4H_3O \cdot NH)_2CO$, erhält man nach den gewöhnlichen Methoden fast garnicht, etwas besser beim Kochen mit feuchtem Bzl. Das *sekundäre symm. Brenzschleimsäurehydrazin*, $(C_4H_3O \cdot CO \cdot NH—)_2$, entsteht am glattesten aus dem Chlorhydrat des primären Hydrazids beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

Experimentelles. *Brenzschleimsäureäthylester*, $C_4H_3O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. Brenzschleimsäure wird in 4 Tln. A. gelöst und, mit Chlorwasserstoff gesättigt, einen Tag in der Kälte stehen gelassen. Ausbeute 80% der Theorie. Wohl ausgebildete, rautenförmige Krystalle. F. 34°. Kp_{755}. 193°. — *Brenzschleimsäurehydrazid*, $C_5H_6O_2N_2$ = $C_4H_3O \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Darst. Geschmolzener Brenzschleimsäureester wird mit $1^1/_2$ Mol. Hydrazinhydrat erst gelinde, dann 6—8 Stunden auf dem sd.

Wasserbade erwärmt, bis das Prod. klar in W. l. ist; die erkaltete M. krystallisiert beim Stehen. Säulenförmige, monokline(?), stark brechende Prismen oder zierliche Nadeln aus A. F. 80° unter Braunfärbung. Kp. 279° unter teilweiser Zers. In k. W., A., Chlf. und h. Bzl. sll., in h. Lg. etwas l., in h. Ä. swl. Reduziert k. ammoniakalische Silberlsg. und w. Kupfersulfatlsg. Wird durch sd. SS. und Alkalien gespalten. Zers. sich bei längerem Aufbewahren an der Luft. Als Nebenprod. bei der Darst. und Dest. wird das symm. sekundäre Hydrazin erhalten. Chlorhydrat, $C_5H_6O_2N_2 \cdot HCl$. B. In trockenem A.-Ä. durch äther. Salzsäure. Farblose Krystalltafeln aus W., seidenglänzende Nadeln aus A. F. 178°. In Ä., Bzl., Chlf. unl. Brenzschleimsäurehydrazidnatrium, $C_5H_5O_2N_2 \cdot Na$. B. In konz. Alkohollsg. durch alkoh.-äther. Natriumäthylat oder in sd. Bzl. durch Natriummetall. Weiße, luftbeständige Krystallmasse. In A. und W. l.

Monoacetylbrenzschleimsäurehydrazid, $C_7H_8O_3N_2$ = $C_4H_3O \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus dem Hydrazid u. Essigsäureanhydrid unter starker Selbsterwärmung. Zierliche, silberglänzende Blättchen aus A. F. 153,5°. In k. W. und Eg. ll., in w. Aceton l., in Ä., Bzl., Lg. unl. — Bei dem Vers., durch Essigsäureanhydrid bei 180° mehrere Acetylgruppen einzuführen, tritt vollkommene Spaltung unter B. von Brenzschleimsäure ein. — *Benzoylbrenzschleimsäurehydrazid*, $C_{12}H_{10}O_3N_2$ = $C_4H_3O \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Hydrazid u. Benzoylchlorid in alkoh. Lsg. durch Natronlauge beim Kochen. Farblose Blättchen aus Eg. F. 226°. In h. Eg. l., in h. A. u. Ä. swl., in W., Bzl., Lg. unl. — *Brenzschleimsäureacetonhydrazid*, $C_8H_{10}O_2N_2$ = $C_4H_3O \cdot CO \cdot NH \cdot NH : C(CH_3)_2$. B. Aus dem Hydrazid u. Aceton unter starker Wärmeentwickelung. Durchsichtige, farblose Täfelchen aus Bzl. F. 72°. In W., A., Chlf., h. Bzl. ll., in Ä. wl., in Lg. unl. — *Brenzschleimsäurebenzalhydrazid*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$ = $C_4H_3O \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd beim Schütteln mit W. Lange, seidenglänzende Nadeln aus Eg. F. 219° unter Zers. Nur in Eg. und h. A. ll., in h. Bzl. und Chlf. wl. In kons. SS. l.; wird durch w. verd. Säuren gespalten. — *Brenzschleimsäureacetessigesterhydrazid*, $C_{11}H_{14}O_4N_2$ = $C_4H_3O \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Hydrazid und 1 Mol. Acetessigester auf dem Wasserbad. Feine, farblose Nädelchen aus A. F. 234°. In W., Ä., Bzl., Lg. unl., in Eg., h. A. und Aceton ll.

Symm. sekundäres Brenzschleimsäurehydrazin, $C_{10}H_8O_4N_2$ = $C_4H_3O \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_3O$. B. In geringer Ausbeute beim Erhitzen von Brenzschleimsäurehydrazid für sich oder mit Brenzschleimsäureester. Darst. Aus Brenzschleimsäurehydrazid durch alkoh. Jodlsg. oder aus dem Chlorhydrat im Vakuum bei 145°. Kleine, silberglänzende Nadeln aus Eg. F. 232°. Sublimiert im Vakuum in glänzenden Prismen. In h. A. und Chlf. ll., in h. Bzl. wl., in Lg. und W. unl. — *Brenzschleimsäureazid*, $C_5H_3O_2N_3$ = $C_4H_3O \cdot CO \cdot N_3$. B. Aus Brenzschleimsäurehydrazid in k. verd. Essigsäure durch Natriumnitrit. Weiße, krystallinische Flocken. Kleine, monokline Tafeln aus Ä. F. 65,5°. Zers. sich in der Kapillare von 110° an. Verpufft, auf dem Spatel erhitzt, ferner im Röhrchen bei 182—183°. Greift die Schleimhäute stark an. Ist im feuchten Zustand unbeständig. In A., Ä., Chlf., Eg., Lg., Bzl. ll., in W. unl. Liefert bei vorsichtigem Erwärmen mit Hydrazinhydrat das Brenzschleimsäurehydrazid zurück. — *Brenzschleimsäureanilid*, $C_{11}H_9O_2N$ = $C_4H_3O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus Brenzschleimsäureazid und Anilin in k. Ä. Äußerst zarte, farblose Nädelchen aus Äther. F. 123,5°. In h. A., Bzl., Eg. ll., in h. W. swl., in Lg. unl. — *α-Furanäthylurethan*, $C_7H_9O_3N$ = $C_4H_3O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Azid und ganz trockenem, sd. A. Reinigung durch Dest. im Vakuum oder mit Wasserdampf. Ausbeute gering. Säulenförmige Krystalle. Kp_{24}. 133°. Kp. 215° unter starker Zers. In k. W. wl., in Ä. swl., in A. ll. Giebt mit sd. alkoh. Kali und Chlf. Isonitrilrk. — *α-Furanmethylurethan*, $C_6H_7O_3N$ = $C_4H_3O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Azid durch sd. Methylalkohol. Gelbes Öl. Kp_{20}. 120°. Verhält sich wie die Äthylverb. — *Difuran-*

harnstoff, $C_9H_8O_3N_2$ = $(C_4H_3O\cdot NH)_2CO$(?). B. In Spuren beim Erwärmen des Brenzschleimsäureazids mit W. oder Benzaldehyd; etwas besser durch feuchtes Bzl. Gelbliche, krystallinische M. F. gegen 220° unter Zers. In W., Bzl., Ä., Chlf., Eg. unl., in h. A. l., in Eg. und Aceton ll.

Die Verss. zur Darst. des *α-Furanamins* aus α-Furanäthylurethan oder dem Harnstoff wurden mit konz. Salzsäure bei 50—100° und bei gewöhnlicher Temperatur gemacht; ferner mit alkoh. Salzsäure und mit konz. Natronlauge; immer entstand Ammoniak und Kohlensäure neben dunklen Prodd. W. wirkt selbst bei 110° auf das Urethan nicht ein. (J. pr. Chem. [2] **65**. 20—41. 9/1. 1902. [Herbst 1899.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) RASSOW.

Karl Michel u. Karl Spitzauer, *Untersuchungen über die Trimethylpentanolsäure.* Durch Einw. von alkoh. Kali auf Isobutyraldehyd entsteht zunächst ein Aldol, welches im weiteren Verlauf der Einw. Kondensationen erleidet, als deren Endprod. Oktoglykol, Isobuttersäure und geringe Mengen einer Oxysäure auftreten. Die B. dieser Prodd. läßt sich ähnlich der Einw. von Kali auf Isobutyr- u. Formaldehyd (WESSELY, Monatshefte f. Chemie **21**. 216 u. **22**. 66; C. **1900**. I. 1202 u. **1901**. I. 673) auffassen, indem eine aus dem Isobutyraldol neben Oktoglykol entstehende Oxysäure, $(CH_3)_2CHCH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH$, welche Vff. Trimethylpentanolsäure nennen, weiter in Isobutyraldehyd (der von neuem mit KOH unter B. von Oktoglykol u. Isobuttersäure reagiert) und Isobuttersäure gespalten wird (siehe unten; vgl. auch LIEBEN, Monatshefte f. Chemie **22**. 289; C. **1901**. I. 1267). Die Unterss. der Vff. bestätigen diese Annahme.

Trimethylpentanolsäure. Da die Darst. der Oxysäure durch Oxydation des Oktoglykols (FRANKE, Monatshefte f. Chemie **17**. 91; C. **96**. I. 897) trotz mannigfacher Verss. schlechte Ausbeuten gab, so wurde dieselbe als Äthylester synthetisch aus Isobutyraldehyd u. Bromisobuttersäureester mit Zink nach REFORMATZKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2842; C. **96**. I. 25) gewonnen, dessen Ausbeuten jedoch nicht erreicht wurden. Dieser Ester giebt beim Kochen mit alkoh. KOH Oktoglykol vom F. 51° und Isobuttersäure nach folgenden Gleichungen:

$$(CH_3)_2CHCH(OH)C(CH_3)_2COOH = (CH_3)_2CHCHO + (CH_3)_2CHCOOH.$$
$$3(CH_3)_2CHCHO + KOH = (CH_3)_2CHCH(OH)C(CH_3)_2CH_2OH + (CH_3)_2CHCOOK.$$

Vergleichende Versuche ergaben, daß mit 6,6%ig. alkol. Kali aus der Oxysäure nach vierstündigem Erhitzen 27%, nach achtstündigem Erhitzen 34% in obiger Weise gespalten wurden, aus dem Oxysäureäthylester jedoch 39, bezw. 46%. Bei Anwendung verdünnterer Kalilsg. ist die Spaltung geringer. (Monatshefte f. Chemie **22**. 1109—18. 15/1. 1902. [11/7.* 1901.] Wien. Chem. Univ.-Lab. von Prof. LIEBEN.) v. SODEN.

Th. Fischer und R. Benzian, *Über Thalliumdoppelcyanide.* Ferrocyanthallium, $Tl_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$, sehr kleine, stark glänzende gelbe Körner, scheidet sich nach dem Zusammenfügen h. konz. Lsgg. von Thaliumoxydulsulfat und Ferrocyankalium nach dem Erkalten aus, swl. in k. W., leichter l. in h. W., verliert bei 100° im Luftbade das Krystallw. völlig. Das bei 100° getrocknete Salz giebt, unter Luftabschluß erhitzt, u. a. metallisches Thallium und Cyan. Die Angaben von CROOKES (Chem. News **3**. 303) über Ferrocyanthallium haben sich nicht bestätigt. Ein Doppelsalz $K_4Fe(CN)_6 + K_2TlFe(CN)_6 + 6H_2O$ krystallisiert in gelben Tafeln.

Fericyanthallium kann nicht durch Oxydation der Ferroverb. durch Brom erhalten werden. Durch doppelte Umsetzung von Ferricyankalium mit Thalliumoxydulsulfat werden rote Nadeln, $K_2TlFe(CN)_6$, erhalten, bei Überschuß von Ferricyankalium das Doppelsalz $4K_3Fe(CN)_6 + 3K_2TlFe(CN)_6$, granatrote, prismatische Säulen. Bei Umsetzung einer wss. h. Lsg. von $Tl_2HPO_4 + H_3O$ u. Ferricyankalium

ergab sich $Tl_5KFe_2(CN)_{12}$, das dreibasische Phospat ergab Gemische nicht konstanter Zus. von $K_2Tl_4Fe_2(CN)_{12}$ und $K_3Tl_3Fe_2(CN)_{12}$. Bei Überschufs von Ferricyankalium krystallisiert stets obiges Doppelsalz aus, das daher als die beständigste der drei erhaltenen Ferricyanide zu bezeichnen ist.

Chromicyanthallium, $Tl_3Cr(CN)_6$, durch Kochen von basischem Chromicyanblei mit einer zur vollständigen Umsetzung unzureichenden Menge von Thalliumoxydulsulfat, dicktaflige, wasserfreie Krystalle. Durch Schütteln einer kons. h. Lg. von Chromicyankalium mit Thalliumcyanür und Konzentration im Vakuum bildeten sich hellgelbe Krystalle, $K_3TlCr(CN)_6$.

Kobalticyanthallium, $Tl_3CO(CN)_6$, wird erhalten, wenn man Kobaltcyansilber mit einer zur vollständigen Umsetzung unzureichenden Menge HCl zers., die Kobaltcyanwasserstoffsäure aus A. umkrystallisiert, die wss. Lg. derselben genau durch Thalliumoxydulhydrat neutralisiert und im Vakuum über Schwefelsäure kons. Das Salz entspricht dem von Fronsmüller beschriebenen. Kons. h. Lgg. von Kobaltcyankalium und zweibasischen Thalliumoxydulphosphat gaben gelbweifse, rhombische Täfelchen, $K_3Tl_3Co(CN)_{12}$. (Chem-Ztg. **26**. 49—50. 15/1. Chem. Lab. der Königl. Bergakademie zu Berlin.) Woy.

Al. Smolka u. **Rd. Halla**, *Über α- und β-Naphtylbiguanid.* Durch Einw. von Dicyandiamid auf α- und β-Naphtylamin wurden die beiden Biguanide erhalten. Dieselben sind schön krystallisierende zweisäurige Basen, welche die den Biguaniden zukommende Fähigkeit besitzen, H gegen Cu oder Ni auszutauschen.

α-Naphtylbiguanid, $C_{10}H_7NH\cdot C(NH)NHC(NH)NH_2 + {}^1/_2H_2O$. Das Monochlorhydrat der Base wird durch achtstündiges Erhitzen von pulverisiertem Dicyandiamid, $CN\cdot NH\cdot C(NH)\cdot NH_2$, (5 g) mit α-Naphtylaminchlorhydrat (9 g) in 95%ig. A. auf 110—115° (Rohr) dargestellt und aus h. A. umkrystallisiert. Aus dem salzsauren Salz wird die Base mit sd., verd. Natronlauge abgeschieden. Perlmutterglänzende Blättchen aus W. u. A. F. 158° von alkal. Rk., sll. in A., l. in 930 Tln. W. von 20° u. l. in 50 Tln. sd. W. (auf entwässerte Base berechnet), l. in Chlf. Mit alkoh. KOH gekocht, findet teilweise Zers. in NH_3 und α-Naphtylamin statt. — Salze: $C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7\cdot HCl$, weifse Nadeln, l. in 22,37 Tln. sd. 95%ig. A., l. in $52^1/_2$ Tln. W. bei 19°. — $C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7\cdot 2HCl$, strahlig krystallinische M., sll. in W., A. — $C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7\cdot HNO_3$, Nadeln aus sd. W., l. in $122^1/_2$ Tln. W. von 25°. — $(C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7)_2\cdot H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$, sll. in h. W., l. in 44 Tln. W. bei $17^1/_2$° (auf wasserfreies Salz ber.). — $C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$, gelbe Krystalle. — *α-Naphtylbiguanidkupfer*, $(C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7)_2Cu + 2H_2O$, wird durch Versetzen des in verd. HCl gel. α-Naphtylbiguanidmonochlorhydrat mit der berechneten Menge Kupfervitriollsg. und Fällen mit überschüssiger Natronlauge als Nd. erhalten, welcher abgesaugt und gewaschen aus einer heifsen Lsg. in 50%ig. A. sich als rosenroter Nd. ausscheidet. Violettes Pulver im wasserfreien Zustande, swl. in W. — Salze: $(C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7)_2Cu\cdot 2HCl + 2^1/_2H_2O$, rosenrote, zu Krusten vereinigte Nädelchen. Löslichkeit in W., A. ist gröfser wie die der übrigen Cu-Verbb. — $(C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7)_2Cu\cdot 2HNO_3$, rosenrotes, mkr.-krystallinisches Pulver, swl. in W., A. — $(C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7)_2Cu\cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, rosenrotes, mkr.-krystallinisches Pulver, swl. in W., A.

β-Naphtylbiguanid, $C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7$, glänzende Blättchen, F. 180°, l. in 1560 Tln. W. von $20^1/_2$°, l. in 163 Tln. sd. W. Darst. analog der α Verb. — Salze: (weniger l. in W. als α-Salze): $C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7\cdot HCl$, kleine Tafeln aus A. oder W., l. in 92 Tln. W. von 20°, l. in 7,7 Tln. sd. W. — $C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7\cdot HNO_3$, mkr. Täfelchen, ll. in h. W., l. in 346 Tln. W. von 18°. — $(C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7)_2\cdot H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$, federartige Krystalle aus h. W., l. in $629^1/_2$ Tln. W. von 19°, l. in 37 Tln. sd. W. (beides auf wasserfreies Salz ber.), swl. in A. — $C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7\cdot H_2SO_4$, Blättchen oder Prismen, l. in 230 Tln. W. von $22^1/_2$°. — $C_2H_6N_5\cdot C_{10}H_7\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$, rotbraune, grün-

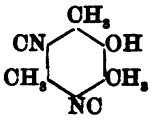
lich schimmernde Schuppen, swl. in W., A. — *β-Naphtylbiguanidkupfer*, $(C_2H_5N_5 \cdot C_{10}H_7)_2Cu + 5H_2O$, rosenrotes, mkr.-krystallinisches Pulver (wasserfrei-violett) swl. in W., wl. in A. — Salze: Chlorhydrat (2 Mol. Krystallwasser), Nitrat (wasserfrei) und Sulfat ($1^1/_2$ Mol. Krystallwasser) haben dieselbe Zus. und Eigenschaften wie die entsprechenden Salze der α-Verb. (Monatshefte f. Chemie **22**. 1146—64. 15/1. 1902. [10/10.* 1901.] Prag. Lab. d. Staatsgewerbeschule.) v. SODEN.

James F. Norris u. **Erik H. Green**, *Die Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff mit Halogenderivaten des Benzols vermittelst der Friedel-Crafts'schen Reaktion.* Wie GOMBERG (Journ. Amer. Chem. Soc. **22**. 752; C. **1900**. II. 1275) u. NORRIS u. SAUNDERS (Amer. Chem. J. **25**. 54; C. **1901**. I. 463) gezeigt haben, entsteht bei der Einw. von Benzol auf CCl_4 u. $AlCl_3$ in fast quantitativer Ausbeute Triphenylchlormethan. Der Reaktionsverlauf ist ein wesentlich anderer, wenn man statt Benzol dessen Halogensubstitutionsprodd. mit CCl_4 kondensiert, in diesem Falle werden nur zwei Cl-Atome des CCl_4 abgespalten, und es resultieren Halogenderivate des Diphenylmethans, die sich in halogensubstituierte Benzophenone umwandeln lassen. Chlorbenzol reagiert mit CCl_4 u. $AlCl_3$ in CS_2-Lsg. unter B. von 4,4'-Dichlorbenzophenonchlorid, welches, mit h. W. oder verd. A. erhitzt, in das bereits von DITTRICH (LIEBIG's Ann. **264**. 175; C. **91**. II. 663) beschriebene 4,4'-Dichlorbenzophenon übergeht. Aus Brombenzol erhält man in derselben Weise 4,4'-Dibrombenzophenonchlorid, bezw. das von HOFFMANN (LIEBIG's Ann. **264**. 163; C. **91**. II. 662) aus p-Brombenzoylchlorid u. Brombenzol dargestellte 4,4'-Dibrombenzophenon. Das neue Verf. dürfte der Kondensation halogenierter Benzoylchloride mit Halogenbenzol vorzuziehen sein, da die Ausbeuten gut sind und keine harzigen Nebenprodd. gebildet werden. — Auch mit zweifach halogensubstituierten Benzolderivaten reagiert CCl_4. Aus CCl_4, p-Dichlorbenzol und $AlCl_3$ erhält man 2,5,2',5'-Tetrachlorbenzophenonchlorid, welches durch Erhitzen mit verd. A. in 2,5,2',5'-Tetrachlorbenzophenon übergeführt wird. Das Kondensationsprod. des p-Dibrombenzols wird noch untersucht. Dagegen haben sich 1,3,5-Tribrombenzol und 1,2,4,5-Tetrabrombenzol als nicht reaktionsfähig erwiesen. Verss. über die Einw. von Anisol, Mesitylen, Dimethylanilin und Naphtalin auf CCl_4 und $AlCl_3$ sind in Angriff genommen.

4,4'-Dichlorbenzophenonchlorid, $(C_6H_4Cl)_2CCl_2$, blaßgrüne, klebrige Fl. von eigentümlichem Geruch, Kp_{28} 217—219°; l. in CS_2, PAe., Ä., wl. in k. A., unl. in W., l. in h. A. und k. konz. H_2SO_4 unter B. des entsprechenden Ketons. Als Nebenprodd. erhält man etwas Keton und kleine Mengen eines Körpers, der in langen, farblosen Nadeln vom F. 66—68° gewonnen und nicht näher untersucht wurde. — *4,4'-Dichlorbenzophenon*, $(C_6H_4Cl)_2CO$, glänzende Tafeln (aus h. verd. A.), F. 144,5°, ll. in CS_2, Ä., h. A. — *4,4'-Dibrombenzophenonchlorid*, $(C_6H_4Br)_2CCl_2$, Öl, zers. sich bei der Dest., auch unter vermindertem Druck. — *4,4'-Dibrombenzophenon*, $(C_6H_4 \cdot Br)_2CO$, F. 171—172°, l. in CS_2, Bzl., h. A., weniger l. in Ä. — *2,5,2',5'-Tetrachlorbenzophenonchlorid*, $(C_6H_3Cl_2)_2CCl_2$, Blättchen (aus CS_2-Lsg. mit A. gefällt), F. 173 bis 174°, ll. in Bzl., weniger l. in Ä., swl. in h. A. — *2,5,2',5'-Tetrachlorbenzophenon*, $(C_6H_3Cl_2)_2CO$, farblose, glänzende Tafeln (aus A.), F. 128°, ll. in h. A., PAe., weniger l. in k. A. (Amer. Chem. J. **26**. 492—99. Dezember [1/8.] 1901. Boston. Chem. Lab. of the Massachusetts Institute of Technology.) HENLE.

Felix Kaufler, *Über aromatische Polycarbylamine.* (Kurzes Referat nach Ber. Dtsch. chem. Ges., s. C. **1901**. II. 96.) *p-Phenylendicarbylamin*, $C_6H_4(NC)_2$, krystallisiert aus h. Bzl.-Lsg. in Platten (Krystallsystem wahrscheinlich triklin, Krystalle haben die Gestalt rhomboedrischer Tafeln, nach v. LANG), ll. in Ä., Chlf., swl. in Lg., h. W. — Sein Tetrabromid spaltet beim Kochen mit CH_3OH Brom ab unter B. eines bei 270° noch nicht schm., in Ä. unl. Körpers. — Verss., das Amin durch Na

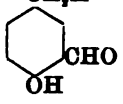
u. Amylalkohol zu symmetrischen Dimethyl-p-phenylendiamin zu reduzieren, gaben eine bei Zimmertemperatur erstarrende Base. — *m-Phenylendicarbylamin* ist leichter l. in den gebräuchlichen Solvenzien wie die p-Verb. — Auch Homologe der Diamine zeigen mit Chlf. und KOH Carbylaminbildung. So entstehen aus 1,3,5-Trimethyl-2,4-diamidobenzol zerfließliche Nadeln von *Trimethyldiisocyanbenzol*, $C_6H(CH_3)_3(NC)_2$, welches durch Umlagerung in das 1,3,5-Trimethyl-2,4-cyanbenzol, Nadeln, F. 139 bis 140° (unkorr.), charakterisiert wurden. — Aus 2,4,6-Triamidotoluol entsteht nur sehr wenig eines Carbylamins. Bei Einw. von Chlf. und KOH auf Triamidomesitylen wird unter Ersatz einer NH_2-Gruppe durch OH ein *1,3,5-Trimethyl-2-oxy-4,6-diisocyanbenzol* von nebenstehender Formel gebildet, hellgelbe Krystalle aus verd. A., welche unl. in Alkali sind u. ein öliges Bromid geben. Ein Umlagerungsversuch gab kein faßbares Prod., indem die ganze Masse beim Erhitzen verkohlte. (Monatshefte f. Chemie **22**. 1073—82. 15/1. 1902. [11/7. 1901.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) v. SODEN.

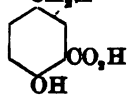


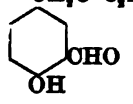
Wilhelm Vaubel, *Über das Vorkommen von Diazoamido-, bezw. Diazooxyverbindungen in Azofarbstoffen.* Der Vf. prüfte eine Anzahl von *Azofarbstoffen* des Handels durch Kochen mit konz. Salzsäure u. Auffangen des gebildeten Stickstoffs auf das Vorhandensein von Diazoamido-, bezw. Diazooxyverbb. Es zeigten Stickstoffentw. die Farbstoffe aus 1. Naphtionsäure (diaz.) + β-Naphtol-γ-disulfosäure, 2. α-Diazonaphtalin + β-Naphtol-γ-disulfosäure, 3. Naphtionsäure (diaz.) + Naphtionat, 4. Diazonaphtalin-o-sulfosäure + α-Naphtol-4-sulfosäure, 5. p-Diazobenzolsulfosäure + α-Naphtolcarbonsäure, 6. Amidoazoxylolsulfosaures Natrium. Keine Stickstoffentw. zeigten die Farbstoffe aus 1. Naphtionsäure (diaz.) + α-Naphtol, 2. Naphtionsäure (diaz.) + β-Naphtol, 3. β-Diazonaphtalin + G-Säure, 4. β-Diazonaphtalin-1-sulfosäure + NEVILLE-WINTHER'scher S., 5. β-Diazonaphtalin-1-sulfosäure + β-Naphtol, 6. Sulfanilsäure (diaz.) + β-Naphtol, 7. Sulfanilsäure (diaz.) + β-Naphtolmonosulfosäure B., 8. Tetrazodiphenyl + Naphtionsäure, 9. Amidoazobenzolsulfosäure. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 3—4. 1/1.) PRAGER.

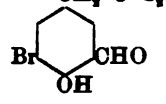
G. Schultz, *Beiträge zur Geschichte der Azofarbstoffe.* Der Vf. richtete im Jahre 1886 an PETER GRIESS die Anfrage, von wem zuerst Azofarbstoffe nach der GRIESS'schen Methode fabrikmäßig hergestellt worden seien. Das Antwortschreiben GRIESS', datiert Burton on Trent, 27. Dez. 1886, wird jetzt veröffentlicht, gleichzeitig mit Bemerkungen, die O. N. WITT zu demselben gemacht hat. Aus dem Inhalt der Veröffentlichungen sei erwähnt, daß die Firma WILLIAMS, THOMSON & DOWER in Brentfort, auf Veranlassung von O. N. WITT, im Januar 1876 das Chrysoidin als ersten fabrikatorisch hergestellten Azofarbstoff in den Handel gebracht hat. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 5—7.) PRAGER.

K. Auwers u. L. Huber, *Über Pseudophenole aus Salicylaldehyd und Salicylsäure.* Die Vf. haben die in einer Reihe von Patentschriften der Farbenfabriken vorm. F. BAEYER & Co. in Elberfeld (Kl. 12q. Nr. 113723. 113512; Kl. 12o. Nr. 114194; C. **1900**. II. 795. 796. 928) beschriebenen Verbb. untersucht und gefunden, daß sie zur Klasse der Pseudophenole vom Typus I. u. II. (X = Halogen) gehören. Die Körper

I. 

II. 

III. 

IV. 

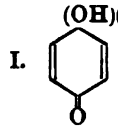
tauschen ihr Halogen schon in der Kälte gegen die Reste von Alkoholen, W., organischen SS. u. Basen aus unter B. von alkalil. u. beständigen Körpern. Besonders hervorzuheben sind die Acetate (III. u. IV.); sie werden von A. u. Aceton nicht angegriffen, sind in Alkalien l., verhalten sich also wie echte Phenole, während die Acetate von Pseudocumenolbromid und Mesitolbromid Pseudophenole sind. Diese Beispiele zeigen, daſs solche Acetate nur bei Anwesenheit von Kernmethylgruppen Pseudophenole sind.

Experimenteller Teil. *Bromid*, $C_6H_3(OH)\cdot CHO\cdot CH_2Br$, entsteht nach der Patentanmeldung F. 12545 IV/12° der Elberfelder Fabriken. Weiſse Nädelchen aus Lg. F. 102—103° (F. 106° nach der Patentschrift). — Jodid, $C_6H_3(OH)\cdot CHO\cdot CH_2J$, aus Salicylaldehyd, Formaldehyd u. HJ. F. 125—126° (87° nach der Patentschrift). — *Oxymethylsalicylaldehyd* oder *Aldehydooxybenzylalkohol*, $C_6H_3(OH)CHO\cdot CH_2OH$, entsteht aus den drei Haloiden durch Digestion mit einem Gemisch von W. (1 Tl.) und Aceton (3 Tln.), F. 108°. Die gelbe alkal. und farblose wss. Lsg. dieser Verb. färben die Haut intensiv gelb; fällt Eiweiſslsg. grünlich-gelb. — *Monoacetylverb.*, $C_6H_3(OH)\cdot CHO\cdot CH_2OC_2H_3O$, entsteht beim Vermischen der essigsauren Lsg. der Haloide und Na-Acetat momentan. Glänzende Nadeln, F. 61—62°. L. in Alkalien. Die Lsg. zersetzt sich nach 10—15 Sekunden. — *Oxim*, $C_8H_9O_2N$, entsteht durch Einw. von Hydroxylamin auf den Alkohol in alkal. Lsg. Gelblichweiſse Nadeln aus Essigester u. Lg. F. 120—121°. — Oxim der Acetylverb., $C_{10}H_{11}O_4N$, entsteht durch Einw. von freiem Hydroxylamin auf die absolut-alkoh. Lösung des Acetats. Nädelchen aus Bzl. und Lg. F. 133—134°. — *Diacetyloxymethylsalicylsäurenitril*, $C_6H_3(OC_2H_3O)(CN)\cdot CH_2\cdot C_2H_3O_2$, entsteht durch Kochen der Oxime mit Essigsäureanhydrid. Weiſse Krystalle aus Petroläther und Lg. F. 57—58°. — Die Darst. des Brommethylsalicylsäurenitrils ist den Vff. nicht gelungen. — *Brommethylmonobromsalicylaldehyd*, $C_6H_2Br(OH)\cdot CHO\cdot CH_2Br$ (Stellung des Kernbromatoms vgl. Formel IV.), bildet sich durch Einw. von Brom und HBr auf das oben beschriebene Monoacetat. Glänzende Nadeln aus Bzl. F. 112—113°. Ll. in organischen Mitteln, unl. in Lg., zeigt alle Eigenschaften eines Pseudophenols. Durch Kochen mit Aceton bildet es *Oxymethylmonobromsalicylaldehyd*, $C_6H_2Br(OH)\cdot CHO\cdot CH_2OH$, gelblichweiſse Nadeln aus Bzl. F. 84—85°, färbt die Haut gelb. — Monoacetylverb., $C_6H_2Cr(OH)\cdot CHO\cdot CH_2O\cdot C_2H_3O$. Nadeln aus Bzl. und Lg. F. 102°, ist ein echtes Phenol.

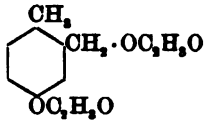
Methoxymethylsalicylsäure, $C_6H_3(OH)(CO_2H)CH_2\cdot OCH_3$, entsteht aus der entsprechenden Chlormethylsalicylsäure u. Methylalkohol in der Kälte. Weiſse Nädelchen aus Bzl. F. 119° (F. 103° in der Patentschrift). Durch Einleiten von HCl in ihre methylalkoh. Lsg. wird die chlorierte S. zurückgewonnen. Behandelt man die gechlorte S. einige Stunden mit HCl-haltigem Methylalkohol in der Wärme, so entsteht *Methoxymethylsalicylsäuremethylester*, $C_6H_3(OH)(CO_2CH_3)\cdot CH_2\cdot OCH_3$, gelblich gefärbtes Öl. L. in Alkalien. Durch Einleiten von HCl in seine methylalkoh. Lsg. entsteht *Chlormethylsalicylsäuremethylester*, $C_6H_3(OH)(CO_2CH_3)\cdot CH_2Cl$. Weiſse Nädelchen aus Lg. F. 65—66°; besitzt Pseudophenolcharakter, läſst sich jedoch aus kaltem Methylalkohol umkrystallisieren. — *Methoxymethylsalicylsäureamid*, $C_6H_3(OH)(CONH_2)\cdot CH_2\cdot OCH_3$, bildet sich aus dem entsprechenden Methylester und NH_3 in der Kälte. Glänzende Nadeln aus Bzl. F. 107—108°. Die Überführung in Chlormethyl-o-cyanphenol gelang nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 124—31. 18/1. 1902. [30/12. 1901.] Greifswald. Chem. Inst.) HÖNIGSBERGER.

K. Auwers u. O. Anselmino, *Über die Konstitution des zweiten Pseudocumenoltribromids.* AUWERS und seine Mitarbeiter (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3446. 3475; C. **1900**. I. 182. 186) hatten gefunden, daſs die Oxydationsprodd. in Parastellung methylierter Phenole sich je nach ihrer Konstitution verschieden verhalten; besitzt nämlich die Verb. noch ein zweites Methyl in Metastellung, so entstehen beim Ace-

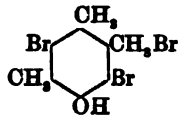
tylieren Diacetylverbb. der Formel II.; fehlt dasselbe, so entsteht ein Monoacetat (Formel I.). In der Pseudocumenolreihe wurde die Konstitution des Diacetats in erster Linie bewiesen durch Überführung in ein bei 128° schm. Tribromsubstitutionsprod., Dibrom-m-oxypseudocumylbromid (III.), das mit dem bereits bekannten Tri-



I.

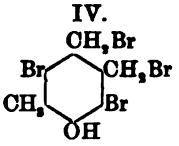


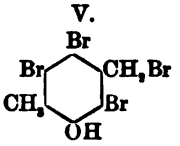
II.

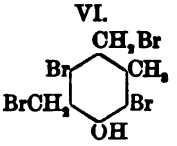


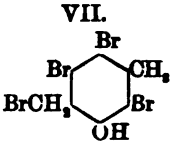
III.

bromid (F. 126°) nicht identisch war u. sich in einen Oxypseudocumylalkohol überführen liefs, der sich sowohl vom o-, als vom p-Derivat verschieden erwies. Die Vff. bringen jetzt neue experimentelle Beweismittel für die Konstitution des obigen Tribromids (III.). Sie haben das Anilidoderivat dargestellt, die Verb. entbromt u. die Verschiedenheit des entstehenden Oxypseudocumylanilins, $C_6H_2(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$, mit dem zum Vergleich dargestellten o- u. p-Derivat festgestellt. Ferner führen die Vff. die B. des bereits von AUWERS u. EBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3587; C. **1900**. I. 333) dargestellte Tetrabromderivat, F. 151—152° (IV.), aus dem Tribromderivat F. 128°, das sich als Pseudophenol erwies u. sich in ein vierfach bromiertes p-Xylenol (V.), welches keinen Pseudophenolcharakter mehr besitzt, überführen liefs, als Beweismittel für die Konstitution des Tribrom-m-oxypseudocumylbromids an. Das Xylenolderivat (V.) ist in verd. wss. Alkalien l., wird aber in der Lsg. bald zers. Endlich wurden noch die beiden Verbb. Tetrabrom-o-cumenol (VI.)









und aus diesem Tetrabromparaxylenol (VII.) zum Vergleich dargestellt u. beide von dem aus der Metaverb. (IV.) entstandenen verschieden gefunden. Zu diesem Zweck wurden durch energische Bromierung des Pseudocumenols u. p-Xylenols die Pentabromderivate dargestellt, diese mit Methylalkohol umgesetzt, wobei das erstere zwei, das letztere ein Br-Atom gegen Methoxyl austauscht. Aus diesen Verbb. wurde das noch gebliebene seitenständige Br-Atom durch Zn-Staub u. Eg. entfernt und endlich die Methoxylgruppe wieder durch Br verdrängt.

Das so erhaltene Tetrabromid des Pseudocumenols (F. 149—150°), das äufserlich grofse Ähnlichkeit mit der isomeren Metaverb. (F. 151—152°) zeigt, liefert mit Methylalkohol einen zweifach bromierten Dimethyläther, während letztere einen dreifach bromierten Monomethyläther liefert. Bei den Xylenolderivaten zeigt sich die Verschiedenheit schon äufserlich. Die o-Verb. (VII.) wird durch k. Methylalkohol schon angegriffen, während die isomere Metaverb. (IV.) unverändert bleibt. Die Verss. ergaben somit die Konstitution des fraglichen Tribromids des Pseudocumenols als Dibrom-m-oxypseudocumylbromid.

Experimenteller Teil. *Dibrom-m-oxypseudocumylanilin*, $C_6(OH)(CH_3)_2Br_2\cdot CH_2NHC_6H_5$. Man erhält es beim Vermischen der Lsgg. des entsprechenden Bromids und Anilin in Bzl. Aus dem Filtrat des ausgeschiedenen Anilinbromhydrats erhält man durch Eindunsten die Verb. Fettglänzende Schuppen aus A., F. 148 bis 149°. L. in SS. und Alkalien, in Bzl., verd. A., wl. in Lg. — Diacetylverb., $C_{19}H_{19}O_3NBr_2$, bildet rhombische Platten aus Methylalkohol, F. 167—168°; zl. in A. Durch Zusatz von NaOH zu seiner h. alkoh. Lsg. entsteht die Monoacetylverb., $C_{17}H_{17}O_2NBr_2$, rhombische Blättchen, F. 216—218°. — *m-Oxypseudocumylanilin*,

$C_6H_2(OH)(CH_3)_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Dibromoxypseudocumylanilin, in wenig Alkali, wird in grofser Verdünnung bei gewöhnlicher Temperatur mit Na-Amalgam behandelt unter zeitweiser Abstumpfung des freien Alkalis. Nach 14-tägigem Stehen erhitzt man noch 4—5 Tage auf 40—50°. Seideglänzende Nadeln aus Lg. und Bzl. unter Anwendung von Tierkohle, F. 109—110°. L. in SS. und Alkalien, in Bzl. und A. — *o-Oxypseudocumylanilin*, $C_6H_2(OH)(CH_3)_2CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet sich durch Kondensation von o-Oxypseudocumylalkohol mit Anilin in der Hitze, am besten ohne Steigrohr. Man schüttelt den nach dem Erkalten entstandenen Brei mit Eg. und trägt W. ein. Seidenglänzende Nadeln aus Lg. und Bzl., F. 139—140°. Ll. in A., Bzl. Diacetylverb., $C_{19}H_{21}O_3N$. Man erhält sie nach Art des Krystallisierens in zwei Modifikationen. Seidenglänzende Nadeln aus sehr viel A. oder Eg., F. 68°. Durch Liegen an der Luft verlieren sie ihren Wassergehalt u. schm. dann bei 85°. Denselben F. zeigten die aus Lg. oder PAe. erhaltenen derben Nadeln. Durch alkoh. Kali oder warme wss. Lauge entsteht die Monoacetylverb., $C_6H_2(OH)(CH_3)_2CH_2 \cdot N(C_2H_3O) \cdot C_6H_5$. Entsteht auch aus der freien Anilidoverb. und Essigsäureanhydrid. Warzen aus Lg., F. 137—138°. Ll. in Bzl. und Chlf. — *p-Oxypseudocumylanilin*, $C_{15}H_{17}ON$. Man löst den entsprechenden A. in Eg. u. kocht mit der sechsfachen Menge Anilin 2—3 Stdn. Kurze Prismen aus A., F. 203—204°. Ll. in SS. u. Alkalien, Eg. und Bzl. Man erhält es auch in geringer Ausbeute aus Dimethyl-p-oxybenzaldehyd und Anilin und Reduzieren des entstandenen Benzylidenderivats mit Na-Amalgam.

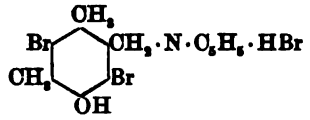
sym-Pentabrompseudocumenol, $C_6(OH)Br_2(CH_2 \cdot Br)_3$, bildet sich durch achtstündiges Erhitzen von Dibrompseudocumol mit Br auf 130°. Rosettenförmige Nadeln aus Eg., F. 174°. Ll. in Bzl., Chlf. u. Eg., unl. in Lg. In äth. Lsg. wird es nach 2 Tagen in Dibrompseudocumenol verwandelt. Durch Kochen mit Methylalkohol entsteht der Dimethyläther des Tribromoxypseudocumylen-m-glykols, $C_6(OH)Br_2(CH_2OCH_3)_2 \cdot CH_2Br$. Nadeln aus Lg., F. 113—114°. — *Dibromoxypseudocumylen-m-bromid*, $C_9H_8OBr_4$ (VI.). Man erhält es durch partielle Reduktion des vorher beschriebenen Äthers mit Zn u. Zers. des auf einen konstanten F. gebrachten Prod. mit HBr in essigsaurer Lsg. Nadeln aus Eg., F. 149—150°. — *Tribromoxy-p-xylylenbromid*, $C_6(OH)Br_2(CH_2Br)_3$, wurde bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3593; C. **1900**. I. 334) erhalten. Durch Aufkochen mit Methylalkohol liefert es *Tribromoxy-p-xylylenbromhydrinmethyläther*, $(OH)C_6Br_2(CH_2 \cdot Br)CH_2OCH_3$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 125—126°. Durch Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. liefert er *Tribrom-o-oxy-p-xylylalkoholmethyläther*, $C_6(OH)Br_2(CH_2 \cdot OCH_3) \cdot CH_3$. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 62—63°. — *Tribrom-o-oxy-p-xylylbromid*, $C_9H_8OBr_4$ (VII.), entsteht aus obigem Äther durch Einleiten von HBr. Derbe Nadeln aus Lg., F. 117°. Ll. in Bzl., Chlf., mäfsig in Lg. und Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 131—44. 18/1. 1902. [30/12. 1901.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

O. Anselmino, *Über einige Derivate von Phenolbromiden*. Vf. giebt zur Ergänzung früherer Mitteilungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3466. 3583. 3587; C. **1900**. I. 186. 333. 333—34; vergl. auch vorst. Ref.) über Metaphenolbromide und Pseudophenole Angaben über Gewinnung und Eigenschaften einer Reihe von Verbb., die bei Gelegenheit jener Versuche dargestellt, aber noch nicht näher beschrieben worden sind.

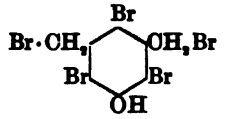
Bromhydrat des Dibrom-m-oxypseudocumylpyridins, $C_{14}H_{15}ONBr_2$ (I.), bildet sich beim Vermischen der Lsgg. von Dibrom-m-oxypseudocumylbromid und Pyridin in Bzl. nach $^1/_4$-stündiger Digestion. Seidenweiche Nadeln aus HBr-haltigem, h. W. Zers. bei 237—238°. Ll. in W. und organischen Mitteln. — Dibrom-m-oxypseudocumyljodid, $C_6H \cdot Br_2(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2J$ (Substituentenstellung wie bei I.), entsteht beim Versetzen einer absolut-alkoh. Lsg. des Bromids mit einer konz. wss. KJ-Lsg.; derbe Nadeln aus h. A. F. 153—154°, unbeständig gegen Alkali. — Acetylverb.,

$C_{11}H_{11}O_2Br_2J$, rosettenförmig verwachsene Nadeln aus verd. A. F. 124—125°. — *Dibrom-m-oxypseudocumylchlorid*, $C_9H_9OClBr_2$, erhält man aus dem entsprechenden Alkohol durch Behandeln mit HCl-Gas in essigsaurer Lsg. in der Siedehitze; weiße Nädelchen aus Eg. und W. F. 99—100°; sehr empfindlich gegen Alkali; echtes Phenol wie das Jodid. — Acetylverbindung, $C_{11}H_{11}O_2 \cdot ClBr_2$, Nadeln. F. 94 bis 95°. — *Tribrom-m-oxy-m-xylylenbromid*, $C_8H_5OBr_5$ (II.). Man läßt zu einer essigsauren Lsg. von symmetrischem m-Xylenol so lange Br tropfen, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet. Das entstandene Tribromxylenol, F. 166°, wird mit Br 9 Stdn. auf 100° erhitzt, wodurch das obige Prod. entsteht; verfilzte Nadeln aus A. F. 201°. Ll. in Bzl. und Chlf., mäßig in A. und Eg., swl. in Lg.; echtes Phenol; ll. in Alkalien; wird nur langsam durch sie zers. — *Tribromoxypseudocumylen-m-glykol*, $C_9H_9O_2Br_3$ (III.), entsteht im Gegensatz zu dem eben besprochenen Penta-

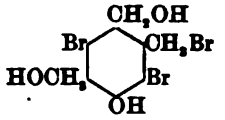
I.



II.



III.

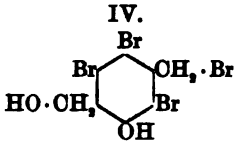


bromid leicht durch Ersatz der typischen Br-Atome im Pseudocumenolpentabromid durch wss. Aceton; derbe Prismen aus Essigester, F. 153° unter Zers. Swl. in Bzl., sonst ll.

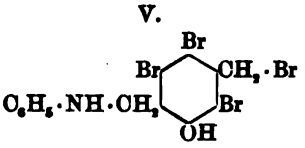
Tribrom-p-xylylenbromhydrin, $C_8H_6O_2Br_4$ (IV.), entsteht ebenfalls durch Einw. von wss. Aceton auf reines Tribromoxy-p-xylylenbromid; kleine Nadeln aus Chloroformhaltigem Lg. F. 142—143°. L. in Bzl., Chlf. und Essigester, swl. in Lg. — Mit organischen Basen setzt sich das fünffach bromierte p-Xylenol unter Austausch eines Br-Atoms leicht um. So entsteht z. B. mit Anilin *Tetrabrom-o-oxy-p-xylylanilin*, $C_{14}H_{11}ONBr_4$ (V.), beide gel. in Bzl. nach $^1/_4$-stündiger Digestion. Man saugt das abgeschiedene Anilinbromhydrat ab u. verdunstet das Filtrat, kugelige Aggregate aus Bzl., erweichen bei 138—140° und verharzen, ohne zu schm. Ll. in h. Bzl., Chlf.; unl. in Lg. — *Tribrom-o-oxy-p-xylyl-o-toluidin* (Substituentenstellung siehe V.), $C_{15}H_{13}ONBr_4$, analog wie das Anilinderivat unter Anwendung von o-Toluidin; orangerotes Krystallpulver; erweicht bei 120—125° unter Verharzung. L. in Chlf., wl. in Bzl. und Eg., ziemlich beständig gegen Alkali, ebenso wie die Anilinverb., was wahrscheinlich dem Einfluß eines in die Methylgruppe eingetretenen, positiven Komplexes zuzuschreiben ist.

In einer früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3587; C. **1901**. I. 333) war enthalten, daß die Äther paramethylierter Phenole beim Abbau durch Bromierung sich wie die freien Phenole verhalten. Gelegentlich dieser Verss. wurden die nachfolgenden Äther dargestellt. *Dibrompseudocumenoläthyläther*, $C_{11}H_{14}OBr_2$ (VI.), ent-

IV.



V.



VI.

steht aus dem freien Phenol durch Na-Äthylat und J-Äthyl; fächerförmig verwachsene Nadeln aus Eg. oder A. F. 55—56°. *Tetrabrom-o-kresolmethyläther*, $C_6Br_4 \cdot (CH_3) \cdot OCH_3$, entsteht durch Einw. von J-Methyl auf Tetrabrom-o-kresolnatrium in sd. Methylalkohol. Glasglänzende Nadeln aus Eg.; F. 140,5°. — *Tetrabrom-m-kresolmethyläther*, $C_8H_6OBr_4$, wird analog gewonnen. Weiße Nädelchen aus A. oder Eg. F. 145—146°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 144—50. 18/1. 1902. [30/12. 1901.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

J. H. Kastle, *Über Tribromphenolbromid.* Tribromphenolbromid ist zuerst von BENEDIKT (LIEBIG's Ann. **199**. 127) dargestellt worden, der dasselbe als ein Derivat des Tribromphenols ansieht und ihm die Formel $C_6H_2Br_3(OBr)$ erteilt. BENEDIKT fand, daſs diese Verb. (F. 118°) sich bei 125° unter Abgabe von Br in eine amorphe, Hexabromphenochinon genannte Substanz umwandelt und beim Erwärmen unter H_2SO_4 quantitativ in das isomere Tetrabromphenol übergeht. Da die Konstitution und die eigentümliche Umlagerung beim Erwärmen unter H_2SO_4 nicht genügend aufgeklärt erscheint, hat Vf. in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern diese Verb. von neuem untersucht.

Mit **A. S. Loevenhart.** Darstellung und Eigenschaften des Tribromphenolbromids. Verhalten gegen Wärme und Licht. Einwirkung von Wasser, KJ und Zinkäthyl. Verhalten gegen Br und J. Die Darst. des Tribromphenolbromids geschah nach den Angaben BENEDIKT's. Molekulargewichtsbestimmungen gaben dem berechneten Werte (410) entsprechende Zahlen. — Der beim Erwärmen entstehenden amorphen Substanz erteilt BENEDIKT die Formel $C_6H_2Br_2O—OBr_2H_2C_6$. Es gelang Vff., durch Einw. von Silbertribromphenolat auf Tribromphenolbromid in Chlf. eine mit BENEDIKT's Hexabromphenochinon vollkommen identische Verb. zu erhalten. — Das gelb gefärbte Tribromphenolbromid giebt mit CS_2 eine gelbe Lsg., die im Dunkeln lange unverändert bleibt, im Licht, besonders im direkten Sonnenlicht sich aber sehr schnell bräunt. Durch kolorimetrische und direkte Bestimmungen wurde festgestellt, daſs für jedes Molekül Tribromphenolbromid 2 Atome Br abgespalten werden. Aus der belichteten Lsg. konnte eine dem Hexabromphenochinon sehr ähnliche, amorphe Substanz isoliert werden, deren Bromgehalt der Formel $(C_6H_2Br_2O)_2$ entspricht. — Wird Tetrabromphenolbromid mit W. im geschlossenen Rohre 10 Stdn. lang auf 100° erhitzt, so wird entsprechend der Gleichung:

$$3C_6H_2Br_2(OBr) + 2H_2O = 2C_6H_2Br_2(OH) + C_6Br_4O_2 + 2HBr + H_2O$$

Tribromphenol u. Tetrabromchinon gebildet. — Tribromphenolbromid u. KJ wirken schon in festem Zustande unter Braunfärbung aufeinander ein. Die Vermutung der Vff., daſs dabei Tribromphenoljodid gebildet würde, bestätigte sich nicht, vielmehr wird in Chlf.-Lsg. entsprechend der Gleichung:

$$2C_6H_2Br_2(OBr) + KJ = C_6H_2Br_2O \cdot OBr_2H_2C_6 + KBr + BrJ$$

Hexabromphenochinon gebildet, während bei Ggw. von W. die Einw. gemäſs der Gleichung:

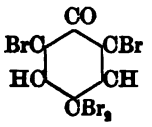
$$2C_6H_2Br_2(OBr) + 2KJ = 2C_6H_2Br_2OK + Br_2 + J_2$$

zur B. von Tribromphenol führt. — Bei der Einw. von Zinkäthyl auf Tribromphenolbromid wird nicht, wie erwartet werden müſste, Tribromphenoläthyläther, sondern C_2H_5Br und Tribromphenolzink gebildet. — Durch Einw. von Jod auf Tribromphenolbromid wurde nicht das Jodid, sondern Hexabromphenochinon erhalten. — Bromdämpfe befördern katalytisch die Zers. des Tribromphenolbromids. Das Prod. hält sich aus diesem Grunde besser in offenen Gefäſsen als in dicht verschlossenen Flaschen.

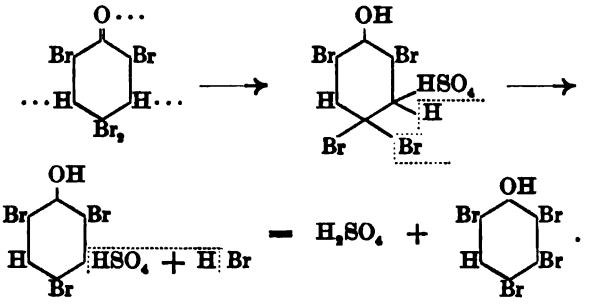
Mit **Rosa Speyer.** Konstitution des Tribromphenolbromids. Darstellung und Eigenschaften des Tribromphenolsulfonats. Umwandlung des Tribromphenolbromids in m-Dibromchinon. Durch Einw. von Tribromphenolnatrium auf Benzolsulfonchlorid entsteht leicht *Tribromphenolbenzolsulfonsäureester*, $C_6H_5SO_2 \cdot OC_6H_2Br_3$. Farblose, glänzende, rhombische Platten, F. 99°, unl. in W. und k. A., ll. in h. A., Bzl., CS_2, Ä., Aceton. Ist sehr beständig gegen W. und hydrolysierende Agenzien. Tribromphenolbromid müſste nach BENEDIKT's Formel mit benzolsulfonsaurem Na den gleichen Ester liefern. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr wurde entsprechend der Gleichung:

$$2C_6H_2Br_4O + C_6H_5SO_2Na = (C_6H_2Br_2O)_2 + NaBr + C_6H_5SO_2Br$$

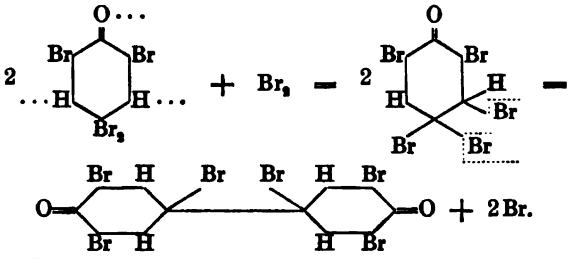
Hexabromphenochinon gebildet. — Beim Kochen des Tribromphenolbromids mit wss. $AgNO_3$ wurde Metadibromchinon erhalten. THIELE und EICHWEDE (LIEBIG's Ann. **210**. 159), die bei der Behandlung des Tribromphenolbromids mit Bleiacetat in Eg. das gleiche Prod. erhielten, erteilen deshalb dem Tribromphenolbromid die nebenstehende Chinonformel. Verss., durch Ag_2O, $CaCO_3$ und eine Anzahl anderer Agensien die Umwandlung in m-Dibromchinon zu bewirken, schlugen fehl, dagegen wurde in guter Ausbeute bei der Einw. von rauchender HNO_3 m-Dibromchinon erhalten.



Mit **J. W. Gilbert.** **Die molekulare Umlagerung des Tribromphenolbromids mittels H_2SO_4.** Durch konz. H_2SO_4 kann auch bei gewöhnlicher Temperatur die Umlagerung des Tribromphenolbromids in Tetrabromphenol bewirkt werden. Die Rk. ist demnach keine Wirkung der Wärme. Durch andere Substanzen konnte die Umlagerung weder in der Wärme, noch in der Kälte herbeigeführt werden. Nach den Litteraturangaben wird das analog zusammengesetzte Trichlorphenolbromid beim Erwärmen mit W. in ein Isomeres umgewandelt. Da dies mit den Versuchsergebnissen der Vff. beim Tribromphenolbromid in Widerspruch steht, prüften sie auch das Verhalten des Trichlorphenolbromids und fanden, daſs die Umwandlung in Trichlormonobromphenol ebenfalls nur durch kons. H_2SO_4 bewirkt werden kann. Die Rolle, welche die H_2SO_4 bei dieser Rk. spielt, erklären sich Vff. unter Zugrundelegung der Chinonformel durch Anwendung von THIELE's Theorie der Partialvalenzen. Die H_2SO_4 lagert sich zunächst an, wobei der Chinonsauerstoff durch das Wasserstoffion in eine Hydroxylgruppe umgewandelt wird. Dann findet Abspaltung von HBr u. Zersetzung des Schwefelsäureesters durch die abgespaltene HBr statt:



In analoger Weise lassen sich auch die Rkk. des Tribromphenolbromids mit HBr, KJ, $Zn(C_2H_5)_2$ erklären. Bei der Einw. elektronegativer Elemente, die keine Affinität zum Chinonsauerstoff besitzen, führt die Zers. zu Prodd., die den Chinoncharakter bewahrt haben:



(Amer. Chem. J. **27**. 31—52. Januar 1902. [Juli 1901.] State College of Kentucky. Lexington.) ALEXANDER.

O. Fischer u. Karl Weiss, *Ätherifixierung von Carbinolen durch Alkohole.* Von O. FISCHER wurden vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3356; C. **1901**. I. 113) einige Erfahrungen über die leichte Ätherifixierbarkeit der Malachitgrünbase beim Behandeln derselben mit Alkoholen mitgeteilt. Bei Fortsetzung dieser Unterss. haben die Vff. folgende Resultate gewonnen. o-Aminobenzylalkohol und Triphenylcarbinol liefsen sich weder durch langes Kochen, noch durch Erhitzen auf 150° mit Methyl-, Äthyl- od. Benzylalkohol ätherifizieren. Dagegen werden die *Brillantgrünbase*, $[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5$, die *Krystallviolettbase*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3 \cdot C \cdot OH$, u. *Tetramethyldiaminobenzhydrol*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot CH \cdot OH$, schon durch Kochen mit Alkoholen, ja schon bei längerem Stehen mit denselben ätherifiziert. Die Äther sind ebenso wie diejenigen der Malachitgrünbase in fester Form farblos, ebenso in säurefreien Lagg., werden aber in feuchtem Zustande durch SS., (auch Essigsäure und Kohlensäure) sehr bald durch Verseifung geblaut. Mit Phenol reagiert die Violettbase nicht unter Bildung eines Äthers, sondern es entsteht ein *Additionsprod.*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3 \cdot C \cdot OH + 3C_6H_5 \cdot OH$, (Nadeln aus Bzl. + Lg., F. gegen 120°, ll. in A. u. Bzl. mit blauer Farbe, wl. in Ä., Lg.). — *Methyläther der Krystallviolettbase*, $C_{26}H_{33}ON_3$. Farblose Krystalle aus Lg.; F. 158—159°; all. in Bzl., Ä., weniger in A. u. Lg. — *Äthyläther*, $C_{27}H_{35}ON_3$. F. 143—144°. — *Benzyläther*, $C_{32}H_{37}ON_3$. Krystalle aus Lg. F. 174—175°; ll. in Ä., Bzl. — *Methyläther des Tetramethyldiaminobenzhydrols*, $C_{18}H_{24}ON_2$. Krystalle vom F. 71—72°; zl. in A., Ä., Bzl., schwerer in Lg. — *Äthyläther*. Öl, ll. in Ä., A., Bzl., schwerer in Lg. Bei mehrmonatlichem Stehen des Äthers schieden sich Krystalle aus, die als *Anhydrid des Tetramethyldiaminobenzhydrols*, $C_{34}H_{42}ON_4$, erkannt wurden. Das Anhydrid krystallisiert aus Bzl. + Lg., schm. bei 200—201° und liefert beim Kochen mit verd. SS. das Hydrol zurück. — *Benzyläther des Tetramethyldiaminobenzhydrols*, $C_{24}H_{26}ON_2$. Vierseitige Tafeln; F. 102—103°. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 1—3. 1/1. Erlangen. Univ.-Lab.) PRAGER.

Karl Michel und **Karl Spitzauer**, *Kondensation von Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd.* Die Kondensation beider Aldehyde führte zu Ergebnissen, welche von denen anderer Aldehyde (STRITAR, Monatshefte f. Chemie **20**. 617; C. **99**. II. 761) abweichen. — Beim Schütteln äquimolekularer Mengen von Zimmtaldehyd und Isobutyraldehyd (letzterer wurde durch Oxydation des Isobutyralkohols nach FOSSEK, Monatshefte f. Chemie **1883**. 660, dargestellt) mit gleichem Volum gesättigter Pottaschelsg. entsteht nach mehreren Wochen der *Aldol* $C_{12}H_{16}O_2$, ein zähes, obstartig riechendes Öl, unl. in W., l. in Ä., A., welches Brom addiert und bei Dest. im Vakuum zum Teil in seine Komponenten gespalten wird. — *Oxim*, $C_{12}H_{17}O_2N$, hellgelbes, dickes Öl. — *Glykol*, $C_{12}H_{18}O_2$, durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in A. u. W. erhalten, hellgelbes, nelkenartig riechendes Öl (zers. sich bei Dest. im Vakuum). — *Glykoldiacetat*, $C_{17}H_{22}O_4$, esterartig riechendes Öl.

Beim Zufügen von 1 Mol. KOH (in 10%ig. alkoh. Lsg.) zu 1 Mol. Zimmt- u. 2 Mol. Isobutyraldehyd unter Kühlung in kleinen Portionen (ein Tag stehen) wurde nach Abdestillieren des A. durch Ausäthern ein Öl erhalten, welches durch Dest. im Vakuum bei 22 mm und 130—135° Oktoglykol und bei 180—190° ein dickes, gelbes nicht näher untersuchtes Öl lieferte. Aus der Kalilsg. wurde beim Ansäuern eine in W. unl. aus Ä. krystallisierende Säure und in W. l. Isobuttersäure gewonnen. Hiernach haben beide Aldehyde im molekularen Verhältnis von 1 : 1 reagiert, indem Oktoglykol und Isobuttersäure durch Einw. des KOH auf das zweite Mol. Isobutyraldehyd entstanden sind (s. Seite 461). — Läfst man jedoch alkoh. KOH und die beiden Aldehyde im molekularen Verhältnis von 1 : 2 : 2 aufeinander reagieren und destilliert das Reaktionsprod. mit Dampf, so erhält man aus dem Destillat den Aldol aus Zimmt- und Isobutyraldehyd $C_{12}H_{16}O_2$, während aus der alkal. Lsg. mit H_2SO_4 eine krystallinische Substanz vom F. 89—90° (aus Ä. umkrystallisiert) ausfällt, welche

die Zus. $C_{12}H_{16}O_2$ besitzt (Kp. 343—345°, swl. in k. W., ll. in Kalilauge) und kein Br addiert. Dieser Körper ist das Lakton einer *γ-Oxysäure*, $C_{12}H_{18}O_3$, welche beim Abscheiden aus ihren Salzen sofort in das Lakton übergeht (Ausbeute aus 14 g Isobutyr- und 26 g Zimmtaldehyd = 15 g Aldol und 24 g Lakton). Wendet man die doppelte Menge KOH in obigem Versuch an, so erhält man zwar mehr Lakton (ca. 90% roh), dasselbe ist aber weniger rein. Das Lakton wird aus dem isomeren Aldol $C_{12}H_{16}O_2$ durch Umlagerung gebildet, was durch Überführung des letzteren in Lakton mittels alkoh. KOH bewiesen wurde. Oxydiert man das Lakton $C_{12}H_{16}O_2$ mit Permanganat in alkal. Lsg., so entsteht eine zweibasische, in W. swl. *Säure*, $C_{12}H_{16}O_4$ (Prismen aus h. W.), F. 169°, welche bei 210° W. abgiebt und in das bei 243° unzers. sd. *Anhydrid*, $C_{12}H_{14}O_3$, vom F. 111,5° (vierseitige Prismen aus Ä.) übergeht.

Der Aldol aus Zimmt- u. Isobutyraldehyd hat die Konstitutionsformel $C_6H_5CH:CH\cdot CH\cdot OH\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$, der Glykol, $C_6H_5CH:CH\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2OH$. Die das Lakton liefernde γ-Oxysäure dürfte die Zus. $\begin{matrix}C_6H_5CH_2\cdot CH\cdot COOH\\ (CH_3)_2C\cdot CH_2OH\end{matrix}$ haben; durch Oxydation der CH_2OH-Gruppe entsteht daraus die zweibasische Säure, welche wahrscheinlich eine Benzyldimethylbernsteinsäure ist. Destilliert man letztere mit Kalk, so wird eine Fl. vom Kp. 193—195° gebildet (Zus. $C_{12}H_{14}O$? vielleicht ein Benzyldimethylketotrimethylen). (Monatshefte f. Chemie **22**. 1119—39. 15/1. 1902. [11/7. 1901.*] Wien. Lab. v. Prof. Lieben.) v. Soden.

Rudolf Camps, *Über Nitro- und Amidoacetophenon*. Vf. hat die Nitrierungsverss. des Acetophenons von Emmerling u. Engler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 885, **9**. 1422; **18**. 2238) hinsichtlich der Darst. des *o-Nitroacetophenons* wiederholt und die Ergebnisse derselben im allgemeinen bestätigen können. Derselbe giebt eine detaillierte Beschreibung seiner eigenen mit gröfseren Mengen Material ausgeführten Verss. — Unter Berücksichtigung der salpetersauren Mutterlaugen, welche noch viel o-Nitroverb. enthalten, schwankt die Ausbeute an o-Nitroprod. beim Nitrieren zwischen —15° bis +35° kaum, während die Ausbeute an *m-Nitroacetophenon* bei —15° am höchsten ist, um mit steigender Temp. (bis +35°) stark abzunehmen. Diese Verminderung wird durch Entstehung von m-*Nitrobenzoylformoxim* aus bei der Nitrierung auftretender salpetriger S. und m-Prod. hervorgebracht:

$$NO_2C_6H_4COCH_3 + HONO = H_2O + NO_2C_6H_4COCH:NOH.$$

Die durch Nitrierung bei 30—50° von genannten Chemikern erhaltene sirupöse Fl. war demnach ein Gemenge dieser drei Verbb. — Bei der Nitrierung des Acetophenons (Hypnon) entstehen auch einige Prozent p-Nitroacetophenon.

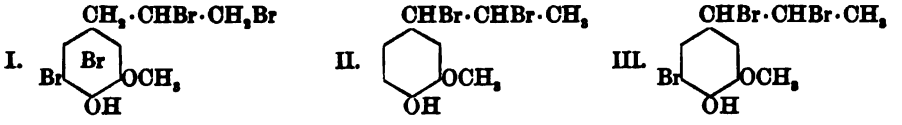
Experimenteller Teil. Beim Nitrieren von Acetophenon mit der 10fachen Menge HNO_3 (D^{15}. 1,51, fast frei von Stickoxyd) bei —8° wurden 96% theoretische Ausbeute (45% davon o-Verb. und 55% m-Verb.) erhalten. Die m-Verb. scheidet sich beim Gieſsen des Nitrierungsgemisches auf Eis flockig ab, wird rasch von der anhängenden öligen o-Verb. abgesaugt, mit Natronlauge entsäuert, in Ä. gel. und aus A. umkrystallisiert. Kp. 202° (? d. Ref.), Kp_{15}. 167°, F. 80—81°. Aus den salpetersauren Mutterlaugen, welche anfangs mit Soda, dann mit Lauge neutralisiert wurden, lieſs sich durch Ausschütteln mit Ä. die Hauptmenge des flüssigen o-Nitroacetophenons isolieren. Dasselbe wird mit dem direkt gewonnenen o-Prod. behufs Entfernung von m-Verb. ausgefroren, im Vakuumdestilliert u. enthält so gereinigt noch ca. 8—10% m-Verb. Kp_{12}. 154—155°, Kp_{21}. 167—168° (reines o-Nitroprod. Kp_{12}. 153°, Kp_{20}. 167°, Kp_{22}. 178—179°). Es löst Na unter H-Entw. auf. — *m-Nitrobenzoylformoxim*, $C_8H_6O_4N_2$, bildet sich hauptsächlich beim Nitrieren bei 30—35° u. läſst sich durch seine Schwerlöslichkeit in Ä. von gleichzeitig entstandenen o- u. m-Nitro-

prodd. trennen. Gelbliche Nadeln aus h. Bzl., F. 152°, wl. in A., l. in h. Eg., giebt mit h. Sodalsg. und Natronlauge m-Nitrobenzoësäure. — *m-Amidoacetophenon* (ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **91**. 932) wird durch Reduktion der m-Nitroverb. mit 2 Tln. Zinn u. 5 Tln. konz. HCl unter Kühlung dargestellt. Auf Zusatz von konz. HCl zum Reaktionsgemisch scheidet sich das salzsaure Zinndoppelsalz der Base zum gröfsten Teil in Blättchen ab, aus denen die freie Base mit konz. NaOH abgeschieden wird (Gesamtausbeute 90%). Gelbliche Blättchen, F. 96,5°, schwerer flüchtig mit Dampf wie o-Base (Trennungsmethode). — *o-Amidoacetophenon*. Darst. wie die m-Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3232; C. **1900**. I. 137), von der es (falls ein durch Nitrierung gewonnenes, m-Nitroverb. enthaltendes o-Nitroketon reduziert wurde) durch Dest. der mit Soda alkal. gemachten Reduktionsflüssigkeit mit Dampf getrennt werden mufs.

Wenn man Benzaldehyd wie Acetophenon bei 10—15° nitriert, so erhält man neben anderen Prodd. ein Gemisch von o- u. m-Nitrobenzaldehyd in guter Ausbeute, welche sich jedoch nicht trennen liefsen. Reiner o-Nitrobenzaldehyd, Kp_{12}. 153°, m-Nitrobenzaldehyd, Kp_{12}. 164°. (Arch. der Pharm. **240**. 1—18. 17/1. 1902. [6/8. 1901.] Karlsruhe. Chem. pharm. Lab. d. techn. Hochschule.) v. SODEN.

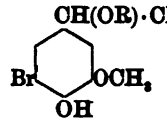
Hugo Kühl, *Über Chinarot und Chinagerbsäure*. Gelegentlich einer Chininbestimmung in Cort. Chinae, bei der Vf. von der Vorschrift des D. A. B. IV. in soweit abwich, dafs er die Natronlauge erst nach 3 Stunden, anstatt nach wenigen Minuten zusetzte, wurde eine dunkelrote Fl. erhalten, welche beim Eindampfen einen prächtig dunkel rotbraunen Farbenton annahm, so dafs die Fl. mit Erfolg anstatt Sepia zum Zeichnen u. Beizen benutzt werden konnte. Der zum Vergleich mittels stark verd. NH_3 bei 45—50° hergestellte und im Dampfbad eingeengte, ebenfalls rotgefärbte Chinarindenauszug gab dagegen eine matte, mehr erdfarbige Tönung. Vf. ist der Ansicht, dafs der verschiedene Farbenton darauf zurückzuführen ist, dafs sich bei der Extraktion chinagerbsaures Natrium, bezw. Ammonium bildet, und dafs diese Verbb. die Farbe des Chinarots in verschiedener Weise beeinflussen. (Pharm. Ztg. **47**. 72. 25/1.) DÜSTERBEHN.

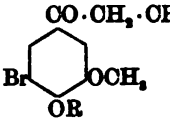
K. Auwers und **O. Müller**, *Über Bromide des Eugenols und Isoeugenols*. Die Vff. haben die von HELL, CHASANOWITZ und PORTMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 823; **28**. 2088) zuerst dargestellten Verbb.: Dibromeugenoldibromid (I.), Isoeugenoldibromid (II.) und Monobromisoeugenoldibromid (III.) untersucht, um die



Frage zu entscheiden, ob paraalkylierte Phenole auch dann den Charakter von Pseudophenolen annehmen, wenn das Halogenatom der Seitenkette sich nicht an dem mit dem Kern verbundenen C-Atom (α-Stellung) befindet, sondern an einem benachbarten oder noch weiter entfernten Atom. Die Verss. haben nur besondere Beweglichkeit der α-ständigen Halogenatome ergeben, Bromid I. weist aufser in seinem Verhalten gegen Alkalien keine abnorme Reaktionsfähigkeit auf; die beiden anderen dagegen geben an Alkohol, wss. Aceton und Na-Acetat ein Atom Brom ab, während das zweite Bromatom auch bei höherer Temperatur und grofsem Überschufs der Agenzien an der Bk. nicht teilnimmt. Interessant ist das Verhalten gegen Alkalien. Dibromeugenoldibromid ist im Zustande feiner Verteilung, entgegen den Angaben v. BOYEN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1393) und GUSSMANN's (Inaug.-Diss. Erlangen 1893) in verd. NaOH l. und durch SS. wieder unverändert ausfällbar.

Nach kurzer Zeit zers. sich das in der Lsg. befindliche Salz unter Abscheidung einer weifsen Substanz u. Abspaltung von HBr. Auch die noch ein Br-Atom enthaltenden Umwandlungsprodd. der Isoeugenolbromide sind in wss. Alkalien l. und einige Zeit in der Lsg. beständig. Durch Einw. von Na-Alkoholaten auf das freie Monobromisoeugenoldibromid entstehen Dialkyläther von gesättigten Glykolen (IV.), während aus den Äthern dieser Verbb. von HELL u. WALLACH Ketone vom Typus V. erhalten

IV. 

V. 

wurden. Auch nach Ersatz des α-ständigen Broms durch OH oder OR im freien Monobromisoeugenol wird das β-ständige Atom nicht gegen den Alkylrest ausgetauscht.

Experimenteller Teil. Das *Monobromisoeugenoldibromid*, $C_{10}H_{11}O_2Br_3$, wurde durch Einw. von Br in CS_2 gelöst, auf Isoeugenol in CS_2 und Verdunsten des Lösungsmittels dargestellt und aus Eg. umkrystallisiert. F. 132—133° (HELL fand 138—139°). Unl. in wss. Alkalien. — Acetylverb., $C_{12}H_{13}O_3Br_3$. Krystalle aus A. oder Eg. F. 131—132°. — *α-Oxy-β-brommonobromdihydroisoeugenol*, $C_6H_2Br(OH)\cdot(OCH_3)\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3$, entsteht durch 10-stündiges Stehen einer mit W. versetzten Lsg. des Dibromids in Aceton und Eindunsten derselben. Farblose Krystalle aus Eg. F. 135—136°. Ll. in Alkalien, Ä., mäfsig in A., unl. in Lg. Methyläther, $C_6H_2Br(OH)(OCH_3)\cdot CH\cdot(OCH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$. Derbe Krystalle aus Methylalkohol. F. 104—105°. Ll., unl. in Lg. — Äthyläther, $C_{12}H_{15}O_3Br_3$. F. 78—80°. Wl. in Lg. — Monoacetylverbindung, $C_6H_2Br(OH)(OCH_3)\cdot CH(O\cdot COCH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$, entsteht durch Zusatz von Na-Acetat in Eg. zur eisessigsauren Lsg. des Monobromisoeugenoldibromids. Hellgelber, wachsartiger Körper. — Er wurde, in Pyridin gelöst, verwandelt in seine Benzoylverbindung, $C_{12}H_{13}O_3Br_3$, nach dem EINHORN-HOLLANDT'schen Verf. Farblose Krystalle aus A. F. 112—114,5°. — Alle diese Verbb., mit Ausnahme des Benzoats, können in das Monobromisoeugenoldibromid zurückverwandelt werden.

α-β-Dimethoxymonobromdihydroisoeugenol, $C_6H_2Br(OH)\cdot(OCH_3)\cdot CH(OCH_3)\cdot CH\cdot(OCH_3)\cdot CH_3$, entsteht aus dem oben beschriebenen Methyläther durch Einw. von Natriummethylat in methylalkoh. Natronlauge. Farblose Krystalle aus A. F. 81 bis 83°. Ll., wl. in Lg. Die Zus. $C_{13}H_{17}O_4Br$ wurde analytisch genau festgestellt. Auch mit der doppelten und vierfachen Menge Natriummethylat entsteht derselbe Körper. — Er wurde in seine Benzoylverbindung, $C_{19}H_{21}O_5Br$, übergeführt. Farblose Krystalle aus A. F. 92—93°. — *α-Oxy-β-methoxymonobromdihydroisoeugenol*, $C_6H_2\cdot Br(OH)(OCH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH(OCH_3)\cdot CH_3$, entsteht aus dem Alkohol $C_6H_2Br\cdot(OH)(OCH_3)\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3$ u. Natriummethylat. Farblose Krystalle. F. 134 bis 135°. Ll. in Bzl., A., Eg., unl. in Lg.

Isoeugenolbromid, $C_{10}H_{12}O_2Br_2$, wurde dargestellt durch Zusatz von Br in CS_2 zu einer Lsg. von Isoeugenol in CS_2. Ziemlich zersetzlich; färbt sich an der Luft violett oder blau. Prismen aus Lg. F. 94—95°. Ll. in Ä. und Eg., wl. in Lg. und CS_2. — Acetylverbindung, $C_{12}H_{14}O_3Br_2$. Blättchen aus A. oder Eg. — F. 125 bis 127°. — *α-Oxy-β-bromdihydroisoeugenol*, $C_6H_3(OH)\cdot(OCH_3)\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CH_3$, entsteht analog dem kernsubstituierten Bromderivat (vgl. oben). Substanz von sirupartiger Konsistenz der Zus. $C_{10}H_{13}O_3Br$. — Methyläther, $C_{11}H_{15}O_3Br$. Sirup. L. in wss. Alkalien. Giebt mit Benzoylchlorid nur schwer eine Benzoylverbindung, $C_{18}H_{19}O_4Br$. Farblose Krystalle durch langsame Verdunstung seiner alkoh. Lsg. F. 66—68° (?). Äthyläther, $C_{12}H_{17}O_3Br$. Sirup. L. in wss. Alkalien. Die Lsg. zers. sich unter HBr-Abspaltung. Seine Benzoylverbindung, $C_{19}H_{21}O_4Br$,

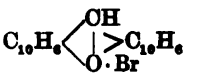
wird sehr leicht erhalten. Krystalle aus A. F. 72—73°. Liefert ebenso wie der Methyläther in eisessigsaurer Lsg. durch Einwirkung von Br in Eg. und Sättigen der Lsg. mit HBr Monobromisoeugenoldibromid.

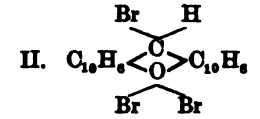
Dibromeugenoldibromid (L.), $C_{10}H_{10}O_2Br_4$, entsteht nach Hell durch Einw. von Br auf eine äth. Lsg. von Eugenol. F. 118—119°. Wird durch Kochen mit A. oder wss. Aceton nicht verändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 114—24. 18/1. 1902. [30/12. 1901.] Greifswald. Chemisches Institut.) Hönigsberger.

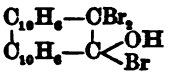
James F. Norris und **Grace Mac Leod**, *Über die Darstellung von Triphenylmethan.* Während Friedel u. Crafts (C. r. d. l'Acad. des sciences **84**. 1453) und E. und O. Fischer (Liebig's Ann. **194**. 242) aus Bzl., CCl_4 und $AlCl_3$ Triphenylmethan gewannen, haben Norris und Saunders (Amer. Chem. J. **25**. 54; C. **1901**. I. 463) aus denselben Substanzen mit fast quantitativer Ausbeute Triphenylchlormethan dargestellt. Erstere haben ihr Reaktionsprod. durch Dest., letztere lediglich durch Umkrystallisieren gereinigt, offenbar wird also durch Dest. das wirkliche Reaktionsprod. vollkommen zerstört. Um festzustellen, ob ähnliche Erscheinungen auch bei der Darst. von Triphenylmethan aus Chlf., Bzl. und $AlCl_3$ eintreten, haben Vff. den Reaktionsverlauf bei Einw. dieser Substanzen aufeinander einer genauen Prüfung unterzogen. Erhitzt man ein Gemisch von Chlf. und Bzl. mit $AlCl_3$ und zers. das gebildete Al-Additionsprod. vorsichtig mit Eis bei Ggw. von CS_2, so resultieren nach 6 wöchentlichem Stehen des Rohprod. ungefähr gleiche Mengen eines nicht krystallisierbaren Öls und *Triphenylcarbinol*, doch kein Triphenylmethan; destilliert man aber das Rohprod., so erhält man Triphenylmethan in guter Ausbeute. Um zu erfahren, wie die Bildung des Triphenylcarbinols vor sich geht, haben die Vff., von der Annahme ausgehend, daſs aus Chlf. u. Bzl. zunächst Triphenylmethan entsteht, welches bei Ggw. von $AlCl_3$ durch den O der Luft zu Triphenylcarbinol oxydiert wird, die Einw. von Triphenylmethan auf $AlCl_3$ studiert. Triphenylmethan wird in CS_2-Lsg. von $AlCl_3$ schon in der Kälte in eine harzige M. übergeführt, aus welcher keine Krystalle zu gewinnen sind. Leitet man dagegen bei Ausführung des Vers. einen Luftstrom durch das Reaktionsgemisch, so resultieren Triphenylcarbinol und ein dickes, in H_2SO_4 l. Öl; auch bildet sich etwas Triphenylchlormethan, was der Einw. von $AlCl_3$ auf Triphenylcarbinol zuzuschreiben ist. — Verss., die Natur des bei der Einw. von Chlf. auf Bzl. und $AlCl_3$ gebildeten unkrystallisierbaren Öls aufzuklären, verliefen bisher ergebnislos, dasselbe scheint identisch zu sein mit dem aus Triphenylmethan und $AlCl_3$ bei Ggw. von Luft entstehenden dicken Öl. Beide Öle lösen sich in H_2SO_4, diese Lsgg. zeigen beim Verdünnen starke Fluoreszenz. — Wie vorstehende Untersa. zeigen, ist die B. von Triphenylmethan aus Chlf. und Bzl. ein sehr komplizierter Prozeſs; vermutlich entsteht der KW-stoff durch Reduktion eines Zwischenprod., des Triphenylcarbinols, mittels des unkrystallisierbaren Öls, welch' letzteres bei der Dest. vollkommen zerstört wird. (Amer. Chem J. **26**. 499—505. Dezember [1/8.] 1901. Boston. Chem. Lab. of the Massachusetts Institute of Technology.) Henle.

R. Fosse, *Über Tribrom- und Trijoddinaphtoxanthonium und über die dibromierten Bromwasserstoffester und dijodierten Jodwasserstoffester des vermeintlichen Dinaphtylenglykols.* Wird eine w. essigsaure Lsg. von 1 Mol. *Monobromdinaphtoxanthonium* (Formel I.) mit 2 Atomen Br versetzt, so entsteht ein karminroter Nd. von *Tribromdinaphtoxanthonium*, $C_{21}H_{13}OBr_3$ = Formel II. Diese Verb. kann auch direkt durch Einw. von Br auf eine w. essigsaure Lsg. des Dinaphtoxanthens erhalten werden. Sd. A. wirkt auf Tribromdinaphoxanthonium unter B. von Dinaphtoxanthen ein. Das Tribromdinaphtoxanthonium ist mit der durch Einw. von Br auf den Bromwasserstoffester des vermeintlichen Dinaphtylglykols entstehenden Verb., welcher

die Formel $C_{32}H_{18}OBr_2$ = Formel III. in der Litteratur bisher zugeschrieben wurde, identisch. Die entsprechende Jodverb., das *Trijoddinaphtoxanthonium*, $C_{31}H_{18}OJ_2$,

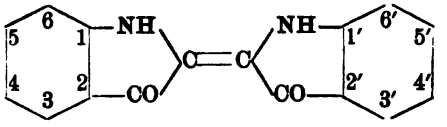
I. 

II. 

III. 

dargestellt durch Einw. von Br auf eine Lsg. des Dinaphtoxanthens in h. Bzl., krystallisiert in roten Krystallen mit grünem Reflex. Diese Verb. ist mit dem vermeintlichen Dijodderivat des Dinaphtylenglykoljodwasserstoffesters identisch, und ist der letztere Name, wie der der entsprechenden Bromverb. zu streichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 177—79. [20/1.*].) HESSE.

M. Kuhara und **M. Chikashigé**, *Methylderivate des Indigos*. Vff. haben früher (Amer. Chem. J. **24**. 167; C. **1900**. II. 581) die Ansicht ausgesprochen, daſs bei der Indigosynthese von FLIMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 57; C. **90**. I. 393) durch Schmelzen von Bromacetanilid mit KOH Diphenyldiketopiperazin als Zwischenprod. entsteht, während FLIMM annimmt, daſs Pseudoindoxyl das Zwischenprod. der Rk. ist. Am Stickstoff substituierte Halogenacetanilide, wie Methylchloracetanilid, sind nicht im stande, den Piperazinring zu bilden, und dürfen daher, falls die Ansicht der Vff. richtig ist, keine Indigoderivate liefern, während der B. von Pseudoindoxylen kein Hindernis entgegensteht. Thatsächlich zeigt Methylchloracetanilid beim Schm. mit KOH ein wesentlich anderes Verhalten als Chloracetanilid. Es tritt vollständige Zers. ein, und Dimethylindigo wird auch nicht spurenweise gebildet. Damit stimmt überein, daſs FLIMM (l. c.) aus Phenylchloracetanilid kein Phenylderivat des Indigos erhalten konnte. Dagegen gelang es Vff., aus den Chloracetylderivaten des o-, m- und p-Toluidins und den entsprechenden Diketopiperazinen Dimethylindigo und aus den Chloracetylderivaten des m-Xylidins und Pseudocumidins, Tetra-, bezw. Hexamethylindigo darzustellen. Bei der Behandlung von Diphenyldiketopiperazin mit alkoh. KOH hat HAUSDÖRFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1802) Phenylglykokoll erhalten. Da Vff. auf die gleiche Weise aus Di-o-tolyldiketopiperazin o-Tolylglykokoll erhielten, glauben sie, daſs auch bei der Einw. von schmelzendem KOH auf Diaryldiketopiperazine die entsprechenden Glykokolle als Zwischenprodd. entstehen, die sich dann, wie bei der HEUMANN'schen Indigosynthese, in Indigoderivate umwandeln. Die Stellung der Substituenten bezeichnen Vff. nach dem Schema:



Methylchloracetanilid, $C_6H_5N(CH_3)COCH_2Cl$. B. Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf Methylanilin in gut gekühlter, äth. Lsg. Feine Nadeln oder groſse Prismen (aus W.). F. 61°. Sublimiert und greift die Haut an. — *Chloracet-m-toluidin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$, entsteht bei der Einw. von 1 Mol. Chloracetylchlorid auf 2 Mol. m-Toluidin in gut gekühlter, äth. Lsg., F. 141°. Ist auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und sublimiert beim Erhitzen. Es ähnelt in seinen Eigenschaften den isomeren Chloracettoluidinen. — *6,6'-Dimethylindigo*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$. B. Durch Schm. von 100 Tln. Chloracet-o-toluidin mit einem Gemisch aus 175 Tln. KOH u. 25 Tln. K_2CO_3. Bei Abwesenheit von K_2CO_3 entsteht Dimethylindigo entweder überhaupt nicht oder nur in sehr geringer Ausbeute. Wird durch Waschen mit h. W. und A. oder durch Sublimation gereinigt. Es sublimiert in Prismen, die denen des gewöhnlichen Indigos sehr ähnlich sind. 1 g ist l. in ca. 2000 ccm A. und 500 ccm Chlf. Ist im allgemeinen leichter l., als gewöhnlicher Indigo. Die Lagg. sind rotviolett,

grün oder blau gefärbt. o-Toluidin und Methyl-o-toluidin entstehen als Nebenprodd. der Rk. — *5,5'-Dimethylindigo* entsteht aus Chloracet-m-toluidin wie sein Isomeres, jedoch ist die Ggw. von K_2CO_3 unnötig. Gleicht in seinen Eigenschaften seinem Isomeren. Ist l. in A., Ä., Chlf., in letzterem im Verhältnis von ca. 1 : 1000. — *4,4'-Dimethylindigo* wird analog der Metaverb. aus Chloracet-p-toluidin oder Di-p-tolyldiketopiperazin gebildet. Ist identisch mit dem von FLIMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 59) aus Bromacet-p-toluidin, von ECKENROTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 693) aus Chloracet-p-toluidin und von KUNCKELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2648) aus p-Methyl-o-acetylamidochloracetophenon dargestellten Dimethylindigo. — *Chloracet-as.-m-xylidin*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, entsteht bei der Einw. von 100 g as.-m-Xylidin auf 50 g Chloracetylchlorid in Benzollsg. Seidenglänzende Nadeln (aus Bzl.), F. 143°. Greift die Haut nicht an. Liefert beim Behandeln mit alkoh. KOH *Di-as.-m-xylyldiketopiperazin*. Farblose Nadeln, F. 170°. Beide Prodd. geben beim Schmelzen mit KOH *4,6,4',6'-Tetramethylindigo*. Ähnelt den anderen Methylderivaten des Indigos. — *Chloracetpseudocumidin*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, wurde aus Pseudocumidin und Chloracetylchlorid erhalten. Nadeln, F. 158,5°. Das aus demselben entstehende *Dipseudocumyldiketopiperazin* bildet farblose Nadeln, F. 221,5°. Aus diesen Verbb. entsteht beim Schm. mit KOH in geringer Ausbeute *3,4,6,3',4',6'-Hexamethylindigo*. Die Stellungen der größten Dunkelheit in den Absorptionsspektren und die Löslichkeitsverhältnisse der Methylderivate des Indigos sind in Tabellen zusammengestellt. (Amer. Chem. J. **27**. 1—15. Januar.) ALEXANDER.

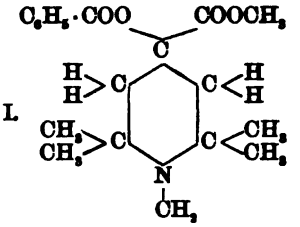
F. M. Litterscheid, *Über einige Verbindungen des Pyridins mit Kupferrhodanid und Kupferrhodanür*. Den NH_3-Verbb. des Kupferrhodanids (Arch. der Pharm. **239**. 336; C. **1901**. II. 406) entsprechen zwei Pyridinverbb., welche jedoch von größerer Beständigkeit sind. Kupferrhodanür bildet mit Pyridin auch zwei Verbb. (NH_3 nur eine). — *Pyridinkupferrhodanid*, $Cu(C_5H_5N \cdot CNS)_2 + 2C_5H_5N$, wird durch Auflösen von frisch gefälltem Kupferrhodanid in sd. Pyridin und Erkaltenlassen in grünen Nadeln erhalten, welche durch Erwärmen mit W. oder beim Liegen an der Luft unter Pyridinabgabe in die *Verbindung* $Cu(C_5H_5N \cdot CNS)_2$, hellgrünes Pulver, übergehen. — *Pyridinkupferrhodanür*, $SNC \cdot NH_3C_5 \cdot Cu \cdot Cu \cdot C_5H_5N \cdot CNS + C_5H_5N$, scheidet sich beim Stehen einer mit SO_2 behandelten Lsg. von Kupferrhodanid in 10 Tln. Pyridin in farblosen Tafeln ab. Die Verb. geht an der Luft unter Pyridinabgabe in ein hellgrünes *Pulver* der Zus. $SNC \cdot NH_3C_5 \cdot Cu \cdot Cu \cdot C_5H_5N \cdot CNS$ über, welches auch durch Übergießen von frischem Kupferrhodanür mit Pyridin entsteht, und welches beim Kochen mit Pyridin eine grüne Lsg. giebt, aus der die grünen Krystalle der Rhodanidverb. $Cu(C_5H_5N \cdot CNS)_2 + 2C_5H_5N$ auskrystallisieren (wird in die h. Lsg. aber SO_2 eingeleitet, so entstehen die farblosen Tafeln der Rhodanürverb. mit 3 Pyridin). — Aus einer Lsg. von frischem Kupferrhodanürrhodanid in Pyridin krystallisierten anfangs die farblosen Tafeln des pyridinreicheren Rhodanürs; später unter Grünfärbung der Lsg. die Nadeln des pyridinreicheren Kupferrhodanids. (Arch. der Pharm. **240**. 74—77. 17/1. 1902. [1/11. 1901.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

F. M. Litterscheid, *Über die Einwirkung von Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Äthylidenmilchsäure auf Pyridincholin* (vergl. NOTHNAGEL, Arch. der Pharm. **232**. 265; C. **94**. II. 314). Das nach ROITHNER (Monatshefte f. Chemie **15**. 668; C. **95**. I. 424; einstündiges Erhitzen des Pyridins u. Äthylenchlorhydrins genügt) dargestellte Pyridincholin [Platinsalz, F. 179° (unkorr.)] wird nach dreistündigem Erhitzen seines Chlorids mit Acetylchlorid unvollständig acetyliert. Platinsalz, $[C_5H_5N \cdot Cl \cdot CH_2CH_2 \cdot OOC \cdot CH_3]_2PtCl_4$, Prismen, F. 193—194°. Goldsalz, $C_5H_5N \cdot Cl \cdot CH_2CH_2 \cdot OOC \cdot CH_3 \cdot AuCl_3$, Blättchen, F. 143—144° (Mutterlauge enthielt Pyridincholingoldchlorid, F. 117 bis 118°). — Trockenes Pyridincholinchlorid wird mit Benzoylchlorid nach 2 Stdn.

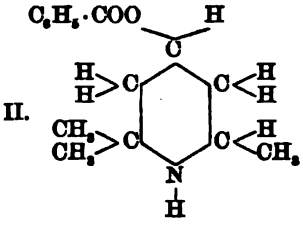
völlig benzoyliert. Platinsalz, $(C_5H_5N \cdot Cl \cdot CH_2CH_2OOC \cdot C_6H_5)_2PtCl_4$, gelbbraune Blättchen, F. 201°, swl. in sd. W., l. in A. Goldsalz, $C_5H_5N \cdot Cl \cdot CH_2CH_2OOC \cdot C_6H_5 \cdot AuCl_3$, gelbe Tafeln aus verd. A., F. 128—129°, wl. in sd. W. (geht bei öfterem Umkrystallisieren zum Teil in das Goldsalz des Pyridincholins über). — Pyridincholin reagiert unter den von NOTHNAGEL (l. c.) für Chinolin angegebenen Bedingungen nicht mit Äthylidenmilchsäure. — *Methylcholin* liefert weder mit Acetyl- und Benzoylchlorid, noch mit Äthylidenmilchsäure Verbb. wie das Cholin. (Arch. der Pharm. **240**. 77—80. 17/1. 1902. [1/11. 1901.].) v. SODEN.

Charles Lathrop Parsons, *Die Identifixierung und Eigenschaften des α- und β-Eucaïns. α-Eucaïn (n-Methylbenzoyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylester)* (I.) und *β-Eucaïn (Benzoylvinyldiacetonalkamin)* (II.) werden jetzt häufig als Ersatz für Cocaïn angewandt, besonders die β-Verb., welche bedeutende Vorzüge vor dem Cocaïn besitzen soll. Vf. hat daher die Eigenschaften dieser Verbb. und besonders die Rkk. studiert, welche zu ihrer Unterscheidung dienen können.

I.



II.



α-Eucaïn (F. 103°) und β-Eucaïn (F. 91°) gleichen sehr dem Cocaïn. Sie sind ll. in Bzl., Chlf., Ä., PAe. und Amylalkohol u. lassen sich besonders durch Ä. oder Lg. aus ihren wss. Lagg. extrahieren. Bei der Analyse werden sie überall mit dem Cocaïn zusammen gefunden werden, u. zwar meist in Form ihrer fast ausschliefslich angewandten Chlorhydrate. α-Eucaïnchlorhydrat, F. ca. 200° unter Zers., l. bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 10 Teilen W., leichter l. in h. W., wl. in Ä., sl. in Glycerin. 10 g erfordern 8—9 g A. zur Lsg. — β-Eucaïnchlorhydrat, F. 268° unter Zers., l. in W. bei gewöhnlicher Temperatur zu ca. 3%, doppelt so l. in h. W., l. in A. zu ca. 11%, unl. in Ä.

1. **Reaktionen, in welchen sich die Chlorhydrate des Cocaïns, α- u. β-Eucaïns gleich verhalten.** MAYER's Reagens giebt hellgelbliche, amorphe, WAGNER's Reagens voluminöse, rötlichbraune, Jod in A. braune, im Überschufs l. Fällung. Nur in konz. Lsg. giebt Pikrinsäure (1 : 100) eine feine, citronengelbe, in SS. l., Quecksilberchlorid (1 : 20) eine weifse, im Überschufs ll., ein Gemisch von $FeCl_3$ und Kaliumferricyanid eine weifse Fällung. Mit Kadmiumjodid wird eine weifse, mit Kaliumferrocyanid nur in ca. 10%ig. Lsg. (daher nicht in gesättigter Lsg. des β-Eucaïns), eine farblose, gelatinöse, mit Kaliumferricyanid besonders in salzsaurer Lsg. eine weifse Fällung erhalten. Tanninsäure, FRÖHDE's Reagens, KBr, KCl und $KBrO_3$ geben keine Fällungen. — Dampft man einige Tropfen einer mit konz. HNO_3 versetzten Lsg. eines der Chlorhydrate zur Trockne und behandelt den Rückstand mit alkoh. KOH-Lsg., so tritt ein sehr charakteristischer Geruch von Benzoësäureäthylester auf.

2. **Charakteristische Reaktionen der α-Eucaïnsalze.** KJ (1 : 10) bringt in der Lsg. des α-Eucaïnchlorhydrats eine weifse, seidige Fällung hervor. — Ammoniak fällt sowohl α- und β-Eucaïn, wie Cocaïn, aber während die beiden letzteren sich leicht im Überschufs lösen, ist das erstere fast unl. Die Rk. ist besonders deutlich in verd. Lsg. — Konz. Kaliumdichromatlsg. erzeugt in 0,5%ig. Lsg. von α-Eucaïn einen krystallinischen, citronengelben Nd., welcher durch HCl-Zusatz

stärker wird und unl. ist in Wasser und HCl. In verdünnterer Lsg. entsteht eine Fällung erst nach HCl-Zusatz. Cocaïn u. β-Eucaïn liefern nur auf Zusatz von HCl gelbe Fällungen, welche aber ll. sind in HCl oder W.

3. **Reaktionen, welche Cocaïn von α- oder β-Eucaïn oder beiden unterscheiden.** Cocaïnchlorhydrat, mit Kalomel angerieben und dann mit A. befeuchtet, wird gräulichschwarz, α-Eucaïnchlorhydrat dunkelgrau, β-Eucaïnchlorhydrat nicht angegriffen. — Platinchlorid fällt einen gelben, in HCl unl. Nd. aus Cocaïnchlorhydratlsg. α- und β-Eucaïn werden nur in konzentrierteren Lsgg. gefällt, die Fällungen sind l. in HCl. — Versetzt man einen Tropfen einer Cocaïnchlorhydratlösung u. Mk. mit sehr wenig $KMnO_4$-Lsg., so behalten Lsg. und Nd. längere Zeit die violettrote Farbe, die schliefslich in braun übergeht. Mit α- und β-Eucaïn tritt der Wechsel in braun sofort ein. Diese Rk. bietet eines der besten Unterscheidungsmittel.

4. **Charakteristische Reaktionen des β-Eucaïnchlorhydrats** konnten nicht aufgefunden werden, doch kann es durch eine Reihe der erwähnten Proben von α-Eucaïn und Cocaïn unterschieden werden. Charakteristisch ist auch seine im Vergleich zum Cocaïnchlorhydrat grofse Unlöslichkeit in W. und A.

Beim Verdunsten eines Tropfens der Lösung u. Mk. bildet Cocaïnchlorhydrat fächerförmige Krystallaggregate; die Auslöschung ist parallel und senkrecht zur Hauptaxe der Krystalle. — α-Eucaïnchlorhydrat krystallisiert in Rosetten sehr kleiner Krystalle, welche sehr glänzende Interferenzfarben zeigen. — β-Eucaïnchlorhydrat endlich zeigt farnkrautähnliche, zuweilen blatt- oder tafelförmige Gestalten und im Inneren der Tropfen einzelne gut ausgebildete, prismatische und tafelförmige Krystalle. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 885—93. 21/1. 1902. [24/9. 1901.] New Hampshire College.) FAHRENHORST.

O. Hesse, *Über Laudanin*. Vf. hat (LIEBIG's Ann. **282**. 214; C. **95**. I. 57) die Vermutung ausgesprochen, dafs *Laudanosin* der Methyläther des Laudanins, u. dafs *Laudanin* die racemische Form von l-Laudanin (Laudanidin) und r-Laudanin sei. Racemisches Laudanosin haben PICTET und ATHANASESCU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2346; C. **1900**. II. 913) aus Papaverin gewonnen u. in die aktiven Komponenten, r- (natürliches) Laudanosin und l-Laudanosin gestalten. Vf. hat seinerseits racemisches *Laudanosin* erhalten durch Methylierung von racemischem Laudanin. *Laudanin*, $C_{20}H_{25}NO_4$, enthält 3 Methoxyl- und 1 Hydroxylgruppe. $Na \cdot C_{20}H_{24}NO_4 + 4H_2O$. B. Durch kons. Natronlauge; kleine, weifse Prismen. Das Alkaloid oder sein Natriumsalz reagiert in k. Methylalkohol mit Methyljodid bei längerem Stehen. Der Verdunstungsrückstand giebt, in Salzsäure gel. und mit Ammoniak und Ä. geschüttelt, eine wss. Schicht (scheidet mit Salzsäure u. Salmiak *Laudoninmethylchlorid* ab) u. eine äth. Schicht, die neben unverändertem Laudanin *racemisches Laudanosin* enthält. Trennung durch Alkalien. Weifse Krystalle aus Ä. Ausbeute 4—6% des Laudanins. — Racemisches *Äthyllaudanin*, $C_{22}H_{29}NO_4 = C_{20}H_{24}(C_2H_5)NO_4$. B. Aus Laudanin und Jodäthyl in A. Ausbeute 80%. Amorphe firnisartige M. Wird bei 40—50° flüssig. In Ä., A., Chlf., Bzl. ll., in PAe. wl. Reagiert in alkoh. Lsg. alkal., färbt sich nicht mit $FeCl_3$. Verhält sich zu Schwefelsäure wie Laudanin. Liefs sich bisher nicht in die aktiven Komponenten spalten. Chlorhydrat, $C_{22}H_{29}O_4N \cdot HCl + 5H_2O$; farblose, derbe Prismen aus W.; in A. ll., in k. W. wl., in Ä. unl. Chloroplatinat, $(C_{22}H_{29}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$; gelber, krystallinischer Nd. (J. pr. Chem. [2] **65**. 42—45. 9/1. 1902. [10/12. 1901.]) Feuerbach b. Stuttgart.) RASSOW.

Zd. H. Skraup u. R. Zwerger, *Über die Oxydation von α-i-Cinchonin*. Nach den Ergebnissen der Oxydation, welche in analoger Weise wie beim Cinchonin und β-i-Cinchonin mittels Chromsäure vorgenommen wurde (vgl. Monatshefte f. Chemie **21**.

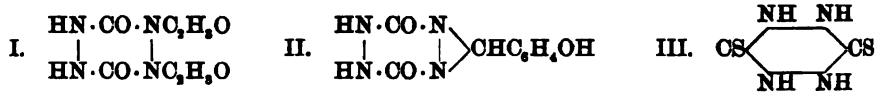
535; C. **1900**. II. 636), sind die beiden N-Atome im α-i-Cinchonin ebenfalls sehr wahrscheinlich tertiär gebunden. Prodd. der Oxydation sind CO_2, HCOOH, CH_3COOH, Cinchoninsäure u. zwei Substanzen, welche mit Hilfe ihrer Platinsalze in geringer Menge isoliert wurden. Die *HCl-Verb.* des einen *Körpers*, $C_9H_{17}O_5NCl_2$, tafelförmige Krystalle, F. 123°, all. in W., swl. in A., könnte vielleicht ein wasserhaltiges Chlorhydrat einer gechlorten Piperidincarbonsäure ($C_6H_{10}ClNO_2 \cdot HCl + 3H_2O$, Pt-Salz, F. 227°) sein; die andere Verb., deren *Platinsalz* $C_{10}H_{15}NO_5 \cdot H_2PtCl_6$ bei ca. 200° schm., wäre etwa eine Dioxypiperidinbuttersäure, $C_{10}H_{15}O_5N$. Ferner wurde das Bleisalz einer S. von noch unbekannter Zus. erhalten. Eine dem Merochinen analoge Verb. war unter den Oxydationsprodd. nicht aufzufinden.

Das α-i-Cinchonin geht auch zwei quaternäre isomere Jodmethylverbb. ein: 1. *Jodmethyl-α-i-cinchonin* (4,4 g Base, 0,9 ccm CH_3J, 20 ccm Ä., Rohr 100°), Prismen, F. 252—253°. — 2. *α-i-Cinchoninmethyljodid* (12,7 g neutrales α-i-Cinchoninjodhydrat, 8 ccm Chlf., 12 ccm CH_3OH, 1,8 ccm CH_3J, Rohr 100°), wurde isoliert als HJ-Salz, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J \cdot HJ$, gelbe, sechsseitige Prismen, F. 247—248°. (Monatshefte f. Chemie **22**. 1083—96. 15/1. 1902. [17/10. 1901.*] Graz. Chem. Univ.-Inst.)
V. SODEN.

Zd. H. Skraup, *Über einige physikalische Eigenschaften von α- u. β-i-Cinchonin.* Beide Basen liefsen sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ä. und dann aus PAe. gut reinigen und zeigten dann folgende Konstanten: α-i-Cinchonin, lange Prismen, F. 126—126,5°, $[\alpha]_D^{18} = +50{,}72°$ im Mittel (in absol. alkoh. Lsg.). — β-i-Cinchonin, lange Prismen, F. 126—127°, $[\alpha]_D^{18} = -59{,}51°$ im Mittel (in absol. A. gel.). Beide Verbb. sind heteromorph u. verhalten sich optisch pseudorhombisch (von IPPEN bestimmt). Hiernach sind diese Basen keine optischen Antipoden. (Monatshefte f. Chemie **22**. 1097—1102. 15/1. 1902. [17/10. 1901.*] Graz. Chem. Univ.-Inst.)
V. SODEN.

Zd. H. Skraup, *Notiz über Cinchonifin, Cinchotin und Cinchonin.* Vf. bemerkt, dafs die von JUNGFLEISCH u. LÉGER kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 410 und 828; C. **1901**. I. 702 und 1010) gemachten Angaben über obige Alkaloide im wesentlichen mit den Beobachtungen identisch sind, welche andere Chemiker (COVENTON u. WILLM, HESSE, SKRAUP, MEDANICH, v. CORDIER) schon vor ihnen in den letzten Jahren mitgeteilt haben. (Monatshefte f. Chemie **22**. 1103—4. 15/1. 1902. [17/10. 1901.*] Graz. Chem. Univ.-Inst.)
V. SODEN.

A. Purgotti und **G. Viganò**, *Über das p-Diketohexahydrotetrazin und über das p-Diketothiohexahydrotetrazin.* (Vgl. PURGOTTI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. 415; C. **97**. II. 264.) Die Reduktion des p-Urazins zu seiner Stammsubstanz, dem α-Tetrazin, $C_2H_2N_4$, bezw. zu dem α-Isodihydrotetrazin, $C_2H_4N_4$, gelang nicht. Auch liefs sich bei der Einw. von Hydrazodicarbonamid auf Phenylhydrazin das zu erwartende *Phenyl-p-uraxin*, $C_8H_8O_2N_4$, nicht rein gewinnen; unter den dabei auftretenden Reaktionsprodd. wurde in gröfseren Mengen *Phenylurazol*, $C_8H_7O_2N_3$, beobachtet, dessen B. auf eine Zers. von Phenylhydrazin in Anilin und Einw. des letzteren auf das Hydrazodicarbonamid zurückzuführen ist. — Derivate des p-Urazins. *Diacetylprodukt*, $C_2H_2O_2N_4(C_2H_3O)_2$ (Formel I.). B. Bei 8—10-stündigem Kochen von p-Urazin mit Eg. Gelblicher, dicker Sirup, l. in W., unl. in A.



u. Ä. Liefert beim langsamen Verdampfen seiner Lsg. in w. W. das entsprechende *Monoacetylprodukt*, $C_2H_2O_2N_4(C_2H_3O)$, kleine, weifse Blättchen, bei 235° sich zers.,

ohne zu schmelzen, wl. in k., ll. in w. W., sll. in w. A. u. w. Ä. — *Dijoddimethyl-p-uraxin*, $C_2H_4O_2N_4 \cdot 2CH_3J$. B. Bei 14—16-stündigem Erhitzen von p-Uraxin (1 Tl.) mit CH_3OH (4 Tln.) u. CH_3J (1 Tl.) auf 150°. Weifse Krystalle ohne F., bei 200° sich zers. — Verbb. des p-Uraxins mit Aldehyden und Ketonen. Das p-Uraxin verbindet sich (1 Mol.) mit Ketonen je nach ihrer Natur mit 1 oder 2 Mol., mit Aldehyden immer nur mit 1 Mol. *Salicyl-p-uraxin*, $C_2H_2O_2N_4 : CHC_6H_4OH$ (Formel II.). B. Bei etwa einstündigem Erhitzen von p-Uraxin mit der vierfachen Menge Salicylaldehyd auf 190—200°. Kleine, weifse, glänzende Blättchen, F. 219°, wl. in k. A. u. in Ä., unl. in W. — *m-Nitrobenzal-p-uraxin*, $C_2H_2O_2N_4 : CHC_6H_4NO_2$. B. Aus p-Uraxin u. m-Nitrobenzaldehyd bei 150°. Sehr feine Krystalle, unl. in W. u. A., l. in Ä. — *Aceton-p-uraxin*, $C_2H_2O_2N_4 : C(CH_3)_2$. B. Beim längeren Kochen von p-Uraxin mit überschüssigem Aceton. Aus A. Krystalle, F. 203—204°, wl. in k. W. und A., sll. in der Wärme, fast unl. in Ä. — *Dibenzophenon-p-uraxin*, $(C_6H_5)_2C : N_2C_2O_2N_2 : C(C_6H_5)_2$. B. Aus p-Uraxin beim Erhitzen mit der vierfachen Menge Benzophenon bei 250—260°. Aus Ä. monokline (Tacconi) Krystalle, F. 164°, unl. in W. und A., l. in Ä. und w. Essigsäure. — *Diacetophenon-p-uraxin*, $(C_6H_5) \cdot (CH_3)C : N_2C_2O_2N_2 : C(CH_3)(C_6H_5)$. B. Aus 1 Mol. p-Uraxin und 2 Mol. Acetophenon bei 200—205°. Aus A. gelbe, monokline (Tacconi) Krystalle, F. 124°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf.

Dithio-p-uraxin, $C_2H_4N_4S_2$ (Formel III.). Dasselbe wurde, statt durch Einw. von Dithiohydrazodicarbonamid auf Hydrazinsulfat, durch Kochen von Dithiohydrazodicarbonamid mit einer alkoh. Lsg. von Hydrazinhydrat (bereitet aus dem Sulfat mittels konz. NaOH) und Fällen mit HCl in Form seines Chlorhydrats, $C_2H_4N_4S_2 \cdot HCl$, weifse, glänzende Nadeln, F. 231—232°, wl. in k. W., erhalten. Die daraus mittels Barytw. in Freiheit gesetzte Base bildet kleine, weifse Krystalle, $C_2H_4N_4S_2$, F. 198—199°, ll. in W., swl. in A., von schwach alkal. Rk. — Ag-Salz, $C_2H_2N_4S_2Ag_2$. B. Aus der wss. Lsg. der Base mittels $AgNO_3$. Aus sd. W. weifse Blättchen. — Die Kondensationsprodd. des Dithio-p-uraxins mit *Benzaldehyd* und *Salicylaldehyd* bilden gelbe Krystalle, F. 215—220°, bezw. F. 226° unter Zers. — Die Sauerstoffatome im p-Uraxin, statt durch Schwefel, durch NH-Gruppen zu ersetzen, gelang bisher nicht. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 550—66. 16/1. 1902. [Juli 1901.] Pavia. Allgem. chem. Lab.) Roth.

Physiologische Chemie.

C. A. Browne jr., *Die chemische Analyse des Apfels und einiger seiner Produkte.* Vf. hat die Zus. von unreifen und reifen Sommer- oder Winteräpfeln, ferner von Apfelsaft erster u. zweiter Pressung, von Apfelwein, Apfelweinessig, Apfelweinsauce, Sirup und Trestern untersucht und stellt die Resultate in Tabellen zusammen. Die Unterss. wurden meist nach den gebräuchlichen Methoden ausgeführt, nur in manchen Fällen waren besondere Wege einzuschlagen.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit u. des festen Rückstandes mufste im Vakuum bei 70° ausgeführt werden, da bei höherer Temperatur Zers. der in den Säften enthaltenen Lävulose eintritt. Es wurde das Material in Asbest aufgesaugt, welcher sich in durchlöcherten Kupferröhrchen befand. Letztere wurden in ein verschliefsbares Wägeglas gestellt. Auch vergorene, keine Lävulose mehr enthaltende Fll. müssen im Vakuum getrocknet werden, da sonst eine teilweise Verflüchtigung des gebildeten Glycerins eintritt. — Die Berechnung des festen Rückstandes aus der D. von Fruchtsäften giebt für die meisten Zwecke ebenfalls hinreichend genaue Resultate. — Der Gehalt an reduzierendem Zucker wurde durch Reduktion von Fehling'scher Lsg. bestimmt und auf Invertzucker berechnet; es ist das nicht ganz

genau, da Dextrose u. Lävulose in Fruchtsäften nicht in gleichen Mengen vorhanden sind. — Rohrzucker läfst sich am besten durch das Anwachsen der Reduktionskraft nach Hydrolyse mit HCl oder in Fruchtsäften auch mit Hilfe des Polariskops bestimmen. — Die Bestimmung der Lävulose und Dextrose geschah auf verschiedenen Wegen. Bei Ggw. von Rohrzucker wurde der Gehalt an Lävulose aus der Polarisationsdifferenz der Lagg. bei weit auseinanderliegenden Temperaturen gefunden. Aus dem erhaltenen Wert und der Kupfer reduzierenden Kraft der Lag. läfst sich dann die Dextrose berechnen. Für die gleiche Menge reduzierten Kupfers entspricht nach den gravimetrischen Unterss. des Vf.'s 1 Tl. Lävulose 0,90 Tln. Dextrose. Bei Abwesenheit von Rohrzucker wurde der Gehalt an Dextrose u. Lävulose aus der Drehung und der Kupfer reduzierenden Kraft der Lag. berechnet. Die beiden Methoden gaben gut übereinstimmende Resultate.

Stärke wurde in allen unreifen apfelartigen Früchten gefunden u. ist zweifellos auch in anderen Früchten in frühen Reifeperioden vorhanden. Zu ihrer Bestimmung wäscht man 100 g fein zerkleinertes Fruchtfleisch auf einem Musselinfilter mit 2 l k. W. unter häufigem Ausdrücken aus, läfst die im Filtrat suspendierte Stärke absitzen, filtriert sie durch ein gehärtetes Filter u. wäscht die letzten Spuren Zucker mit k. W. aus. Das Filtrat kann man zur Zuckerbestimmung benutzen. Die Stärke wird dann durch Inversion mit HCl oder mittels der Diastasemethode bestimmt. — Das Mark stellt den in W. unl. Teil der Frucht dar u. besteht fast ganz aus Cellulose, Lignin u. Pentosanen. Zur Trennung der Bestandteile bestimmt man zunächst die Pentosane durch Dest. des Marks mit 12%ig. HCl und Fällen des Furfurols im Destillat mit Phloroglucin. Die Cellulose wird von den anderen Bestandteilen durch den Chlorierungsprozefs von Cross und Bevan getrennt; aus der Differenz ergeben sich die Ligninkörper. — Die freien Säuren wurden durch Titration mit Sodalsg. bestimmt und auf Apfelsäure berechnet. Der Gehalt an gebundenen SS. kann aus der Alkalinität der Asche gefunden werden. — Pektin wurde durch Eindampfen eines bestimmten Volums des Fruchtsaftes auf ein kleines Volum, Fällen mit 95%ig. A. u. Wägen der Fällung nach Auswaschen mit A. u. Trocknen bei 100° bestimmt. Der Rückstand wurde verascht und die Asche sodann abgezogen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 869—84. 21/1. 1902. [24/9. 1901.] Laboratory of the Pennsylvania State College Agricultural Experiment. Station.) Fahrenhorst.

W. Peters, *Untersuchung der Spargelsamen.* In den Samen sind 15,3% rötlichgelbes, fettes, den trocknenden Ölen zuzurechnendes Öl enthalten, D^{15}. 0,928, Refraktometerzahl 75 (1,75) bei 25°, Verseifungszahl 194, Jodzahl 137, Acetylsäurezahl 179, Acetylverseifungszahl 204½, demnach Acetylzahl 25,2. Die durch Verseifung des Öles mit Kalilauge erhaltene Seifenlsg. gab beim Fällen mit essigsaurem Blei eine Bleiseife, welche in Ä. zum Teil l., zum Teil unl. ist. Die aus dem ätherunl. Anteil mit HCl abgeschiedenen Fettsäuren wurden aus A. umkrystallisiert und mit alkoh. Magnesiumacetatlsg. fraktioniert gefällt. Die aus den einzelnen Fraktionen ausgeschiedenen Fettsäuren bestanden nur aus Palmitin- u. Stearinsäure. — Die in Ä. l. Bleiseife lieferte flüssige Fettsäuren, welche, nach dem Verf. von Hazura (Oxydation mit Permanganat, Z. f. angew. Ch. **88**. 312; C. **88**. 965) untersucht, Dioxystearinsäure, Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure), Linusin- u. Isolinusinsäure gaben, deren B. auf die Ggw. von Öl-, Linol-, Linolen- u. Isolinolensäure in den flüssigen Fettsäuren zurückzuführen ist. Das Spargelöl besteht demnach aus den Glyceriden der genannten sechs Fettsäuren. — Die Spargelsamen enthielten aufserdem Reservecellulose (Mannan, vgl. Reis, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 609; C. **89**. I. 541), welche mit h. 6%ig. HCl in Rechtsmannose (Seminose) übergeführt werden konnte. (Arch. der Pharm. **240**. 53—56. 17/1. 1902. [23/11. 1901.] Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) v. Soden.

L. Rosenthaler, *Phytochemische Untersuchung der Fischfangpflanze Verbascum sinuatum L. und einiger anderer Scrophulariaceen.* Als „Fischfangpflanzen" bezeichnet Vf. solche Pflanzen, welche, ins W. gebracht, wegen ihrer ungiftigen oder giftigen Bestandteile einerseits als Köder beim Fischfang dienen, andererseits zum Betäuben oder Töten der Fische Verwendung finden. Auch die Pflanze Verbascum sinuatum L. wird zu diesem Zweck in Griechenland benutzt. Der wirksame Bestandteil befindet sich in den Früchten und ist ein Saponin. Vf. erhielt das *Verbascumsaponin* aus den vorher mit Ä. extrahierten halbreifen Früchten durch Auskochen mit A. Der nach dem Eindampfen des alkoh. Auszuges verbleibende Rückstand wurde in absolutem A. aufgenommen und aus dem Filtrat das rohe Saponin als braune M. mit Ä. gefällt. Von den verschiedenen versuchten Methoden zur Reinigung dieses Saponins ist die „Magnesiamethode" die beste. Das Rohprod. wurde in 100 Tln. h. W. gel., filtriert, unter Zusatz von MgO zur Trockne eingedampft u. der Rückstand mit A. ausgekocht. Die alkoh. Auszüge wurden wieder eingedampft, der trockene Rückstand mit k. absoluten A. gel. u. aus der Lsg. das Saponin mit Ä. fraktioniert gefällt (dieses Verf. eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung des Saponins. Gehalt in den luftrockenen Früchten 6,13%). Das Verbascumsaponin bildet ein weifses Pulver, welches sich von den bekannten Saponinsubstanzen, deren Eigenschaften es sonst teilt, durch gröfsere Löslichkeit in k. absoluten A. und dadurch unterscheidet, dafs seine Lsg. weder mit Barytw., noch mit Bleiessig einen Nd. giebt. Es ist ll. in W., A., swl. in Aceton u. Amylalkohol unl. in Ä., PAe., CS_2, Bzl., Chlf. Rk. mit konz. H_2SO_4 gelbrot, dann violett, mit rauchender HNO_3 kirschrot. Es bildet mit Bleisulfid eine Verb., aus der durch Oxydation des Bleies zu $PbSO_4$ das Saponin wieder abgeschieden wird. Zus. $C_{17}H_{26}O_{10}$ oder richtiger $(C_{17}H_{26}O_{10})_4$, vergl. Acetylverb. *Acetylsaponin*, weifsliche, amorphe M., l. in Ä., A., Eg. Zus. $C_{17}H_{21}O_{10}(C_2H_3O)_5$ bezw. richtiger $[C_{17}H_{21}O_{10}(C_2H_3O)_5]_4$ nach einer Molekulargewichtsbestimmung. Mit Benzoylchlorid entsteht ein Gemenge von Di- und Tribenzoylsaponin, mit Benzoësäureanhydrid *Tribenzoylsaponin*, $C_{32}H_{38}O_{13}$, weifsliche, undeutlich krystallisierte M., ll. in Ä., swl. in A. — Durch Kochen mit 25%ig. HCl wird Saponin in Glukose und Sapogenin, C_8H_8O, Krystalle, ll. in A., Eg., wl. in Ä., gespalten; daneben entsteht noch ein dritter, aromatisch riechender Körper.

Alkaloide konnten in den Früchten von Verbascum sinuatum, Verb. phlomoides und thapsiforme, sowie in den Samen von Verb. nigrum und Thapsus nicht aufgefunden werden. Ebensowenig konnte in den Früchten von Paulownia imperialis, Gratiola off., Antirrhinum majus, sowie in den off. Flores Verbasci Saponin nachgewiesen werden. Dagegen liefs sich eine saponinartige Substanz aus den Früchten von Verb. phlomoides und thapsiforme isolieren. (Arch. der Pharm. **240**. 57—69. 17/1. 1902. [1/12. 1901.] Strafsburg. Pharm. Univ. Inst.) v. SODEN.

W. Peters, *Über das fette Öl der Semen Cocoguidii.* Die Samen enthalten 36—37% eines grünlich gelben fetten Öles von D^{15}. 0,9237, welches zu den trocknenden Ölen gehört. Verseifungszahl 196—197, Jodzahl 126, Acetylsäurezahl 191,5, Acetylverseifungszahl 209, mithin Acetylzahl 17,6. Die in dem Öle vorkommenden Fettsäuren sind Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol, Linolen-, Isolinolensäure. (Arch. der Pharm. **240**. 56. 17/1.) v. SODEN.

E. Charabot und **A. Hébert**, *Beitrag zur Untersuchung der chemischen Veränderungen bei der Pflanze, welche dem Einfluſs von Chlornatrium unterworfen worden ist.* Zur Fortsetzung früherer Studien haben Vff. untersucht, welche Einw. ein der Entw. der Pflanze ungünstiges Salz, das NaCl, auf den Verlauf der Vegetation und insbesondere auf die Entw. der Terpenverbb. ausübt. Die Versa. wurden mit Pfefferminze angestellt, indem die Entw. der Pflanze auf normalem Boden und

auf einem mit Salzwasser begossenen Boden verfolgt wurde. Ermittelt wurde in beiden Fällen: Das Gewicht der verschiedenen Organe, die Trockensubstanz der einzelnen Organe, Aschen- und Wassergehalt, sowie Gehalt an organ. Verbb., ferner die Zus. der Asche und die der äther. Öle. Die Einzelheiten der Unterss. sollen später im Bull. Soc. Chim. Paris veröffentlicht werden. Folgende Resultate wurden erhalten: Wenn die Pflanze bis zu einem gewissen Grade der Entw. gelangt ist, so wird der Wassergehalt konstant kleiner, ob diese Pflanzen normal oder mit NaCl behandelt wurden. Indessen sind diese Veränderungen beträchtlich gröfser bei denjenigen Pflanzen, welche mit NaCl behandelt worden waren. Bezüglich des äther. Öles ergab sich folgendes: Das *Pfefferminzöl* wird im Verhältnis zum Fortschreiten der Vegetation reicher an Mentholestern. Der Einfluſs des NaCl bewirkt, daſs das äther. Öl reicher an Estern und ärmer an Menthon wird, als wenn die Pflanze in normaler Weise kultiviert wurde. Das Salz wirkt aber verzögernd auf die Vegetation ein. Infolgedessen ist die Produktion an Estern pro Hektar, trotzdem das Öl esterreicher wird, kleiner, als in dem Falle, wo NaCl nicht angewandt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 181—84. [20/1.*].) HESSE.

Jean Gautrelet, *Über die elementaren Formen des Phosphors bei den wirbellosen Tieren.* Im Blute verschiedener Mollusken und Arthropoden wurde teils direkt (a), teils nach vorherigem Kochen mit Natronlauge (b) der Phosphorsäuregehalt durch Titration mit Urannitrat bestimmt. Vf. erhielt hierbei die folgenden Ergebnisse:

	Maja squinado		Platycarcinus Pagurus	Homarus vulgaris	Helix pomatia
	1	2			
a	0,006%	0,020%	0,015%	0,050%	0,025%
b	0,013 „	0,034 „	0,023 „	0,070 „	0,038 „

Das Blut dieser Tiere enthält den P also teils in anorganischer, teils in organischer Form. — Das gleiche gilt für die Schalen der Mollusken, resp. die Panzer der Arthropoden. Doch sind die Zahlen, welche Vf. hier für den Gesamt-P erhielt, erheblich niedriger, als die der früheren Untersucher. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 186—88. 20/1.) BURIAN.

Hugo Schulz, *Weitere Mitteilungen über den Kieselsäuregehalt tierischer und menschlicher Gewebe, insbesondere der Wharton'schen Sulze.* Im Anschlusse an seine vorhergehende Mitteilung (PFLÜGER's Arch. **84**. 67; C. **1901**. I. 636), in welcher die Beziehungen zwischen dem Bindegewebs- und dem SiO_2-Gehalte der Organe aufgezeigt sind, berichtet Vf. nunmehr über den SiO_2-Gehalt der *Gelatine aus Hausenblase*, sowie der fetzigen Membranen, welche beim Lösen der Hausenblase in h. W. zurückbleiben, und ferner über den SiO_2-Gehalt von *Wharton'scher Sulze*, dem embryonalen Bindegewebe des menschlichen Nabelstranges. Die folgenden Resultate wurden erhalten:

	Asche in der Trockensubstanz	Kieselsäuregehalt	
		der Asche	der Trockensubstanz
Hausenblasengallerte	0,979%	0,708%	0,00693%
Hausenblasenmembranen	1,55 „	3,69 „	0,0571 „
WHARTON'sche Sulze	4,07 „	0,598 „	0,0244 „

Der Kieselsäuregehalt der WHARTON'schen Sulze ist sehr hoch, höher als jener der Organe — den Glaskörper ausgenommen — des graminivoren Rindes. Beim Menschen ist der SiO_2-Gehalt der Gewebe in der Jugend höher als im Alter und am höchsten in dem embryonalen Bindegewebe. Dies lehrt die nachfolgende Zusammenstellung:

	Muskel			Haut	
	alt	jung	jung	alt	jung
SiO_2-Gehalt pro 1 kg Trockensubstanz	0,0191	0,0257	0,0270	0,0385	0,0510

	Sehne		
	alt	jung	WHARTON'sche Sulze
SiO_2-Gehalt pro 1 kg Trockensubstanz	0,0408	0,0865	0,244

In der WHARTON'schen Sulze bestimmte Vf. auch noch einige andere Aschenbestandteile. 1 kg der Trockensubstanz von der ersteren enthält:

SiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	P_2O_5
0,244 g	0,403 g	0,693 g	3,297 g	3,794 g.

(PFLÜGER's Arch. **88**. 112—18. 25/1. Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) BURIAN.

R. L. Emerson, *Über das Auftreten von Oxyphenyläthylamin bei Pankreasverdauung und über fermentative CO_2-Abspaltung.* Bei aseptischer *Pankreasselbstverdauung* hat Vf. aufser den bereits bekannten und einigen neuen Prodd., über welche erst später berichtet werden soll, *Oxyphenyläthylamin* erhalten. Zur Darst. desselben wurde die Verdauungsfl. vom Rohtyrosin befreit und sowohl das letztere, als auch die abfiltrierte Lsg. mit 95%igem A. geschüttelt; es bildete sich eine sirupöse Bodenschicht, über welcher eine alkoh. Lsg. stand. Diese Prozedur wurde mehrmals wiederholt, dann von den vereinigten alkoh. Lsgg. der A. abdestilliert u. der Rückstand mit Aceton versetzt; es entstanden drei Schichten: Zu unterst ein Sirup, darüber ein Nd. und zu oberst die Acetonlsg. Von letzterer wurde das Aceton abdestilliert u. der Rückstand (nach vorausgehender Erschöpfung mit Essigäther) nach dem Verf. von BAUMANN-SCHOTTEN benzoyliert. Es entstand ein voluminöser Nd., der aus h. A. umkrystallisiert wurde u. dann die Zus. von *Dibenzoyloxyphenyläthylamin*, $C_8H_9NO\cdot(C_6H_5CO)_2$, aufwies. Farblose Krystalle, F. 169°. Dies Benzoylprod. lieferte bei der Spaltung mit konz. HCl Oxyphenyläthylaminchlorhydrat, dessen alkoh. Lsg. mit alkoh. Platinchloridlsg. ein in sechsseitigen Blättchen krystallisierendes Chloroplatinat gab. Chlorid u. Chloroplatinat stimmten in Verhalten und Zus. mit den entsprechenden Verbb. des aus Tyrosin durch Erhitzen gewonnenen Oxyphenyläthylamins vollkommen überein. — Dafs das Oxyphenyläthylamin bei der Pankreasselbstverdauung aus primär gebildetem Tyrosin entsteht, das geht daraus hervor, dafs durch Zusatz von Tyrosin zu dem Verdauungsgemisch die Oxyphenyläthylaminmenge beträchtlich vermehrt wird. Es ist dies ein Fall von rein fermentativer, ohne Mitwirkung von Bakterien erfolgende CO_2-Abspaltung. Andere Beispiele dieser Art sind die B. von Oxyphenyläthylamin (aus Tyrosin, s. nachst. Ref.), sowie von Putrescin, resp. Kadaverin (aus Arginin-Ornithin, resp. aus Lysin, LAWROW, Ztschr. physiol. Ch. **33**. 312; C. **1901**. II. 863) bei protrahierter Pepsinverdauung u. die B. von Kadaverin bei Pankreasselbstverdauung (WERIGO). Die letztere Angabe konnte **Anton Steyrer** im Strafsburger physiol.-chem. Institut durch Darst. von Benzoylkadaverin aus dem Pankreasverdauungsgemisch bestätigen. — Ob es sich in diesen Fällen um die Wirkung des Pepsins u. Trypsins oder um die Wirkung anderer beigemengter Fermente handelt, steht dahin. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 501—6. 28/1. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) BURIAN.

Leo Langstein, *Zur Kenntnis der Endprodukte der peptischen Verdauung.* Bekanntlich mehren sich in der letzten Zeit die Beobachtungen, welche zeigen, daſs auch bei der peptischen Verdauung, wenn sie sehr lange ausgedehnt wird, krystallin. Prodd. entstehen (SALASKIN, Ztschr. physiol. Ch. **32**. 592; C. **1901**. II. 495 und LAWROW, Ztschr. physiol. Ch. **33**. 312; C. **1901**. II. 863). Das gleiche ergiebt sich aus der Unters. des Vf.'s, welche an einer Fl. angestellt wurde, die durch ca. zwölfmonatliche Verdauung von 700 g koaguliertem Eiweiſs aus Pferdeblutserum mit Pepsinschwefelsäure erhalten worden war. Die tief schwarze, kaum mehr Spuren von Albumosen enthaltende Fl., die starke Biuretrk. gab, wurde mit Barytw. von der Schwefelsäure befreit (wobei die Melanine mit ausfielen) u. nach Beseitigung des Barytüberschusses durch CO_2 im Vakuum bei 40° zum Sirup eingedampft. Der Sirup wurde in folgende drei Fraktionen zerlegt: I. l. in k. 95%igem A., II. l. in k. 75%igem A., III. unl. in 75%igem A.

Die I. Fraktion wurde nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in drei Subfraktionen getrennt: Ia. l. in einem Gemenge von 1 Vol. Methylalkohol + 4 Vol. Ä., Ib. l. in Methylalkohol, Ic. unl. in Methylalkohol. — Ia. wurde nun noch in einen in k. W. l. und einen in k. W. unl. Anteil zerlegt. Der letztere enthielt *Leucin*, ferner eine in atlasglänzenden Nadeln krystallisierende, bei 248° schm. Substanz, welche intensive Xanthoproteïnrk. gab und bei der Kalischmelze Skatolgeruch entwickelte, und endlich einen in h. Ä. unl., aus strahlig aufgebauten Krystallkugeln bestehenden Körper, der bei 210° verkohlte, 6,98% N enthielt, Xanthoproteïnrk. und MILLON's Rk. lieferte u. bei der Kalischmelze kein Skatol abspaltete. Der in k. W. l. Anteil von Ia. gab beim Benzoylieren nach BAUMANN-SCHOTTEN ein Benzoylprod., welches beim Umkrystallisieren aus A. in langen Nadeln erhalten wurde u. bei der Verseifung mit konz. HCl eine Substanz lieferte, deren Lsg. mit Phosphorwolframsäure und Platinchlorid krystallin. Fällungen bildete und beim Kochen mit Natronlauge *Pyridin*geruch entwickelte. — Ib. wurde durch Kochen mit CuO in die Kupferverbb. übergeführt; die letzteren wurden durch Fällung mit Bleiacetat, Queckailberacetat und Queckailbernitrat fraktioniert. Weitaus die Hauptmenge der Bestandteile von Ib. ging in den $HgNO_3$-Nd. über. Derselbe wurde mit H_2S zerlegt u. die Zersetzungsfl. teils nach BAUMANN-SCHOTTEN, teils nach E. FISCHER (Benzoylchlorid + Natriumbicarbonat) benzoyliert. Durch das erstere Verf. wurde *Dibenzoyloxyphenyläthylamin* (s. vorst. Ref.), durch das letztere Verf. *Benzoylglutaminsäure* erhalten. Das Filtrat vom $HgNO_3$-Niederschlag enthielt Leucin. — Ic. bestand gröſstenteils aus *Tyrosin*.

Die II. Fraktion enthielt neben Tyrosin eine Substanz, welche sehr reichlich abspaltbaren Schwefel besaſs, aber keine Cystin- oder Cysteïnrkk. gab.

Die III. Fraktion wurde in einen in k. W. l. Anteil a. und einen in k. W. unl. Anteil b. zerlegt. — IIIa. wurde zunächst mit Bleiessig gefällt. Der Nd. enthielt eine *N-haltige Kohlehydratsäure*, die als Kaliumsalz ihres Benzoylprod. (vergl. S. 433) isoliert werden konnte. Im Filtrate der Bleiessigfällung wurde durch ammoniakalische Bleilsg. ein Nd. erzeugt; derselbe enthielt eine Substanz, welche starke MOLISCH'sche Rk. gab, FEHLING'sche Lsg. etwas reduzierte und, durch A. aus ihrer Lsg. gefällt, die Zus. eines *Dihexosamins*, $C_{12}H_{22}N_2O_9$, zeigte. Bei der Spaltung mit konz. HCl lieferte dies Dihexosamin eine Fl., welche FEHLING'sche Lsg. stark reduzierte, und aus welcher sich Phenylglucosazon darstellen lieſs. Das Filtrat der Bleindd. gab nach Beseitigung des Bleies einen Rückstand, der mindestens drei Substanzen enthielt, die durch $HgCl_2$ und $Hg(NO_3)_2$ getrennt werden konnten. Von diesen drei Substanzen wurde die weder durch $HgCl_2$, noch auch durch $Hg(NO_3)_2$ fällbare in analysenreinem Zustande erhalten, indem die vom Hg befreite Fl. mit $CaCO_3$ gekocht, filtriert, eingeengt und mit A. gefällt wurde. Es fiel ein Kalksalz aus, dessen Lsg. starke Biuretrk. gab und $CuCO_3$ zu lösen vermochte, u. dessen

Zus. der Formel $C_9H_{16}N_2O_9Ca_2$ oder $C_9H_{16}N_2O_{10}Ca_2$ entsprach. — IIIb. enthielt Tyrosin und Melanine.

Durch die Unters. des Vf.'s werden den bereits bekannten Endprodd. der peptischen Verdauung (Leucin, Leucinimid, Aminovaleriansäure, Asparaginsäure, Putrescin u. Kadaverin) noch angereiht: Glutaminsäure, Tyrosin, Oxyphenyläthylamin, ein Pyridinderivat, eine N-haltige Kohlehydratsäure, ein Dihexosamin, eine Biuretrk. gebende S. und verschiedene andere, bisher noch nicht genau charakterisierte Körper. Ob diese Stoffe durch reine Pepsinwirkung oder vielleicht unter der Mitwirkung von Pseudopepsin (Gläßner, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 24; C. 1901. II. 728) entstehen, ist vorläufig unentschieden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 507—23. 28/1. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) Burian.

Carl Lewin, *Über die Bildung von Phenol und Indoxyl im intermediären Stoffwechsel und deren Beziehung zur Glucuronsäureausscheidung.* Man bezieht die B. des Indoxyls und der Phenole, welche, mit H_2SO_4 (und Glucuronsäure) gepaart, im Harne ausgeschieden werden, gewöhnlich mit Baumann auf die Eiweißfäulnis im Darme; doch finden sich in der Litteratur bereits Angaben, welche auf eine nicht bakterielle Entstehung von Phenolen und Indoxyl im intermediären Stoffwechsel des Tierkörpers selbst hinweisen. — Vf. hat das Statthaben eines solchen Vorganges sehr wahrscheinlich machen können. Er verabreichte (resp. injizierte) Kaninchen und Menschen Phloridzin, wodurch bekanntlich ein gesteigerter Eiweißzerfall bewirkt wird, ohne daß ein Einfluß auf die Darmfäulnis bestehen dürfte. Es zeigte sich nun unter der Phloridzineinw. beim Kaninchen stets eine ansehnliche Vermehrung des ausgeschiedenen Indikans u. Phenols, beim Menschen eine solche des ausgeschiedenen Phenols (ohne Indikanurie). Fast in allen Fällen trat gleichzeitig Glucuronsäure im Harne auf. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß die im Körper verfügbare H_2SO_4 bei abnorm reichlicher B. von Indoxyl und Phenol zur Bindung derselben nicht mehr genügt. Keinesfalls ist eine Vermehrung der Glucuronsäure das Primäre; denn Glucuronsäureinjektion bewirkt beim Kaninchen keine Steigerung der Phenolausscheidung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 472—500. Berlin. Lab. d. I. medis. Klinik.) Burian.

Charrin und **Brocard**, *Die Verwertung der Zucker (Bihexosen) durch den Organismus.* Verabreicht man schwangeren Frauen, bei welchen bekanntlich leicht Glucosurie eintritt, größere Mengen von Bihexosen, so beobachtet man folgendes Verhalten: In einer großen Zahl von Fällen, in denen die Resorption des Zuckers offenbar über seine Spaltung im Darme überwiegt, finden sich ungespaltene Bihexosen im Harne; in einer anderen Reihe von Fällen sind gar keine reduzierenden (resp. drehenden) Substanzen im Harn vorhanden, und in einer dritten Gruppe von Fällen endlich enthält der Harn Spaltungsprodd. der verabreichten Bihexose (entweder allein oder neben ungespaltener Bihexose). — Im allgemeinen spaltet der erwachsene menschliche Organismus Maltose leichter als Laktose und Saccharose. Doch hängt das Ausmaß der Spaltung (d. h. die Intensität der B. des spaltenden Fermentes) und die Größe der Verwertung von der Nahrung ab, an welche der Organismus gewöhnt ist. Daher kommt es, daß beim Säugling selbst nach Verabreichung sehr großer Laktosemengen keine reduzierende (resp. drehende) Substanz im Harne auftritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 188—90. 20/1.) Burian.

P. Mazé, *Über die Assimilation des Zuckers und des Alkohols durch Eurotyopsis Gayoni.* Vf. hat die Vermutung ausgesprochen (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1608; C. **99**. II. 343), daß bei der Assimilation der Kohlehydrate in den Pflanzen als erstes Assimilationsprod. A. entstehe. Die folgenden Befunde stützen diese Ansicht. Wird der Pilz (Ascomycet) Eurotyopsis Gayoni in einer Nährfl. von einem

bestimmten Salzgehalte (RAULIN'sche Lsg.) gezogen, welcher in dem einen Falle Invertzucker, in dem anderen Falle A. als N-freier Nahrungsstoff zugesetzt ist, so ist die ausgeschiedene CO_2-Menge in dem ersteren Falle für das gleiche Gewicht neugebildeter Pflanze gröfser als in dem letzteren Falle, während die pro Gewichtseinheit Pflanze aufgenommene O_2-Menge in beiden Fällen gleich grofs ist. Vf. erklärt dies daraus, dafs der Invertzucker durch die Pflanze zuerst unter CO_2-Abgabe ohne O_2-Aufnahme in A. übergeführt wird, um dann als solcher weiter verarbeitet zu werden. Ferner ist das neugebildete Pflanzengewicht beim Invertzucker für die gleiche Gewichtsmenge des letzteren kleiner als beim A. — nach dem Vf. deshalb, weil der Zucker beim Übergange in A. ca. die Hälfte seines Gewichtes als CO_2 verliert. — Die Zus. des Mycels ist auf beiden Nährböden die gleiche, und zwar eine solche, dafs sie sich einfach aus einem ohne Gewichtsverlust stattfindenden Zusammentritte von Acetaldehyd, der aus dem A. durch Oxydation entstanden ist, mit Ammoniak (43 Mol. Aldehyd auf 8 Mol. NH_3) herleiten läfst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 191—93. 20/1.) BURIAN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Will, *Furfurol und Hefe.* Die gleichen Erwägungen, welche den Vf. zur Prüfung des Maltols (Z. ges. Brauw. **21**. 307; C. **98**. II. 440) veranlafsten, waren dafür mafsgebend, auch das Furfurol auf seine entwickelungs- u. gärungshemmende Wirkung hin zu untersuchen. Eine solche Wirkung übt das Furfurol in der That aus; seine entwickelungshemmende Einw. äufsert es in verschiedenem Grade. Für die Mehrzahl der untersuchten Hefen lag bei geringerer Einsaat die Grenze, bis zu welcher noch ihre Vermehrung erfolgen kann, zwischen 0,25—0,5% Furfurolgehalt. Eine Menge von 0,5% Furfurol wirkte in allen Fällen tödlich. Bei gröfserer Einsaatmenge verschiebt sich die Grenze für die Mehrzahl der Hefen auf Konzentrationen zwischen 0,5—1,0% Furfurol. 1% davon wirkte hier absolut tödlich.

Das Furfurol ist also zwar ein Hefegift, jedoch in gleicher Weise, wie das Maltol, nur ein sehr schwaches. Jedenfalls haben die entwickelungshemmenden Mengen für die Praxis keine Bedeutung, da sie wohl weit über die Grenze derjenigen hinausgehen, in welcher das Furfurol in der Würze auftreten dürfte.

Vf. wollte ferner noch feststellen, ob die Menge der in den Kulturen mit verschiedenem Furfurolzusatz entwickelten Hefe, bezw. die hierdurch zum Ausdruck gelangende entwickelungshemmende Kraft des Furfurols in Beziehung zu der am Schlufs des Vers. noch vorhandenen Furfurolmenge stand. Als Reagens wurde dazu eine Mischung von Eg. und Anilin verwendet. Im allgemeinen konnte überall da, wo eine Entw. der Hefe stattgefunden hatte, mit Sicherheit eine Abnahme des Furfurols, jedoch in verschiedenem Grade, konstatiert werden; dieselbe erfolgte um so schneller u. ausgiebiger, je rascher u. stärker sich die Hefe vermehrte. Die Hefen stehen also in direkter Beziehung zu dem Verschwinden des Furfurols aus der Würze; die vorliegenden Unterss. bestätigen demnach die früheren Angaben (Z. ges. Brauw. **21**. 255. 288; Wchschr. Brauerei **15**. 189; C. **98**. I. 1082. 1213). Die durch Oxydation seitens der Luft zum Verschwinden gebrachte Menge Fufurols wird keineswegs eine irgendwie grofse sein. In welcher Weise das Furfurol von der Hefe zerstört wird, ob es eine tiefergreifende Zers. erfährt, oder ob es unter Mitwirkung der Hefen oxydiert wird, bleibt weiteren Verss. vorbehalten. (Z. ges. Brauw. **25**. 33—40. 18/1. Wissensch. Stat. f. Brauerei. München.) PROSKAUER.

Johannes Fernbacher, *Über den Einfluſs der schwefligen Säure auf verschiedene Heferassen in Saccharoselösung.* Die Verss. fanden mit reiner SO_2 statt, zu deren

Entw. und Aufbewahrung ein App. benutzt wurde, aus dem die Luft durch H verdrängt war; die angewandten Heferassen waren Reinkulturen der Bierhefen A (Typus Frohberg), Logos, Saaz u. der wilden Hefen Saccharom. Pastorianus III u. ellipsoideus I. Die einzelnen Hefen verhielten sich hinsichtlich ihrer Vermehrungs- und Gärungsenergie, sowie des Inversionsvermögens gegen SO_2 verschieden. Bei Kellertemperatur war die Wirkung der SO_2 auf die Vermehrungsenergie der Hefen eine stärkere als bei 25° C., denn die Vermehrung hörte ca. bei 1 mg SO_2 früher auf. Hefe Logos war am widerstandsfähigsten gegen SO_2, indem die Vermehrung erst bei 9,2 mg SO_2 aufhörte, wogegen Hefe Saaz sich am empfindlichsten zeigte (bei 6,8 mg war die Hefe abgestorben). — Bezüglich der Gärungsenergie verhielten sich die Hefen im allgemeinen bei Kellertemperatur gegen SO_2 ebenso wie bei 25°, nur dafs dort, wie bei der Vermehrungsenergie, die Gärung eher aufhörte. Bei Hefe A vernichteten 7,5 mg SO_2 die Gärung, bei Saaz 6,8 mg, bei Logos 9,2 mg. Die Gärung wurde bei den schwächeren Zusätzen von SO_2 erst etwas gehemmt, dann bei gröfseren Dosen etwas gefördert, bis sie schliefslich völlig ausblieb.

Was das Inversionsvermögen anlangt, so zeigte es sich bei sämtlichen untersuchten Hefen, dafs mit dem Aufhören der Vermehrung u. Gärung eine starke Inversion auftrat, u. besonders, je mehr SO_2 in den Gärkolben vorhanden war. Ohne Hefe ist SO_2 aber nicht im stande gewesen, Rohrzucker in Invertzucker überzuführen. Die tote Hefe wird also durch SO_2 angeregt, ihr Invertin auszuscheiden, wodurch Rohrzucker in Invertzucker übergeht.

Schliefslich wurden noch Verss. über die Frage ausgeführt, wie viel SO_2 genügt, den Tod der Zellen zu veranlassen, wenn man die Gärfl. in einen besseren Nährboden (Bierwürze) bringt. Zur Abtötung von Hefe A u. Logos (200 u. 2000 Zellen) waren 10,47 mg SO_2, von Saaz (200 Zellen) 7,96 mg, von S. ellipsoideus I u. Pastorian. III (200 u. 2000 Zellen) 7,96 mg SO_2 pro 100 ccm erforderlich. (Brauer-Journ. **11**. 516. Vom Kgl. Bayer. Staate subvent. Vers.-Stat. f. Brauerei in Nürnberg; Z. ges. Brauw. **25**. 40—42. 18/1. Ref. H. Will.) Proskauer.

Max Barniekow, *Beiträge zur Differentialdiagnose des Typhusbacillus.* Die Nachprüfung des Verh. von Coli- und Typhusbacillen in der Mannitpeptonlsg. von Capaldi und Proskauer (Z. Hyg. **23**. 452; C. **97**. I. 328) ergab das von den Genannten veröffentlichte Resultat. Nach Vf. ermöglicht die Peptonmannitlsg. die Unterscheidung des Typhusbacillus von Colibakterien und namentlich von dem in Stühlen häufig vorkommenden Bac. faecale alkalig.; die Lsg. ist sicher der Lackmusmolke ebenbürtig; die von Rothberger u. Scheffler angegebenen Neutralrotagarnährböden liefsen ebensowenig wie die Radziewsky'sche Peptonlsg. die Unterschiede scharf hervortreten.

Auf einer Peptonmilchzuckerlsg. erzeugten Colibakterien saure Rk., Typhusbacillen liefsen die Rk. unverändert, dagegen brachten, in Übereinstimmung mit Capaldi und Proskauer, in Peptontraubenzuckerlsgg. letztere wenig saure, erstere stark saure Rk. hervor, wogegen der Alkaligenes unter B. von alkal. Prodd. wuchs. Um den Lackmusfarbstoff in den Lsgg. haltbar zu machen, und diese längere Zeit aufbewahren zu können, empfiehlt es sich, statt des Peptons 1% Nutrose zu nehmen. Bei Ggw. von Traubenzucker (1%) ruft in diesen Lsgg. nach 24 Stdn. das Bakt. coli starke Säurebildung und massige Ausscheidung von Caseïn hervor. Bac. typhi zeigt das gleiche Verhalten, wogegen derselbe in der 1% Milchzucker enthaltenden Nutroselsg. weder eine B. von S, noch Fällung hervorruft. Der Alkaligenes macht beide Nährböden schwach alkal. und erzeugt nie eine Caseïnfällung. (Wien. klin. Rundschau **1901**. Nr. 44; Sep. v. Vf.) Proskauer.

J. H. Kastle und **O. M. Shedd**, *Phenolphtalin als Reagens für Oxydations-*

fermente. Die leichte Oxydierbarkeit des farblosen Phenolphtalins zu dem intensiv gefärbten, zu kolorimetrischen Messungen hervorragend geeigneten Phenolphtalein kann mit Vorteil für die Unters. der Oxydationsfermente verwertet werden. Während die Fermente der Leber eine beschleunigende Wirkung auf die Oxydation des Phenolphtalins nicht ausszuüben scheinen, hat sich dies Reagens für das Studium der *Kartoffeloxydase* als aufserordentlich nützlich erwiesen. Die Vers. wurden stets in der Weise ausgeführt, dafs 5 ccm Kartoffelextrakt mit 1 ccm einer Lsg. von Phenolphtalinnatrium gemischt wurden und dies Gemisch eine bestimmte Zeit bei Zimmertemperatur stehen blieb, darauf wurde 1 ccm $^1/_{10}$ n. Natronlauge zugefügt und die auftretende Färbung beobachtet. Wenn die Mischung eines frischen wss. Kartoffelextraktes mit Phenolphtalin nach halbstündigem Stehen alkal. gemacht wurde, so war eine dunkelrote Färbung wahrzunehmen, während bei Anwendung eines vor Ausführung des Vers. gekochten Extraktes nur eine äufserst schwache Rötung der Fl. beobachtet werden konnte. Auch nach einstündigem Stehen des Extraktes bei Zimmertemperatur war bereits eine erheblich schwächere Einw. desselben auf das Phenolphtalin festzustellen, ein Beweis dafür, dafs die oxydierende Kraft des Kartoffelextraktes sehr rasch abnimmt. Was die Verteilung der Oxydase in der Kartoffel betrifft, so konnte sie in allen Teilen der Knolle nachgewiesen werden, sogar in der Schale sind kleine Mengen derselben enthalten. Die Oxydation des Phenolphtalins durch die Oxydase geht nicht momentan vor sich, ebensowenig wie die durch dieselbe bewirkte Oxydation des Guajaks, sondern schreitet proportional mit der Zeit fort, doch so, dafs das Maximum der Einw. bereits nach etwa einer Stunde erreicht ist. Als Sauerstoffüberträger im gewöhnlichen Sinne kann die Oxydase der Kartoffel nicht betrachtet werden; das Durchleiten eines Luftstroms durch die Reaktionsfl. beschleunigt die Oxydation nur unwesentlich. Die Guajak bläuende und Phtalin rötende Oxydase ist nicht nur in der Kartoffel anzutreffen, sondern im ganzen Pflanzenreich verbreitet, auch im menschlichen Speichel kommt sie vor. Die Oxydation von Guajak durch aktive Extrakte lebender Gewebe verläuft der des Phtalins vollkommen analog; weiterhin ist bemerkenswert, dafs diejenigen pflanzlichen Gewebe, welche Guajak blau und Phtalin rot färben, leicht eine braune oder rötliche Farbe annehmen, wenn sie mit einer frisch geschnittenen Oberfläche der Luft ausgesetzt werden. (Amer. Chem. J. **26**. 526—39. Dezember [August] 1901. Lexington. State College of Kentucky.) HENLE.

J. H. Kastle und **A. S. Loevenhart**, *Über die Natur gewisser Oxydationsfermente.* Zu den sogenannten vitalen Oxydationsfermenten gehört u. a. das Guajak bläuende Ferment der Kartoffel. Die verschiedenen Teile der Kartoffel verhalten sich nicht vollkommen gleichartig gegen Guajaktinktur; die unmittelbar unter der Schale befindlichen Teile entwickeln die blaue Farbe sofort, das Innere der Kartoffel erst nach einiger Zeit. Die Kartoffeloxydase ist ein sehr unbeständiger Körper, doch scheinen gewisse Antiseptika, wie Chlf. und Thymol, eine konservierende Wirkung auf dieselbe auszuüben. Dafs die Blaufärbung der Guajaktinktur auf einer Oxydation des Guajaks beruht, wird dadurch bewiesen, dafs in einer H, CO_2- oder N-Atmosphäre eine Bläuung der Tinktur durch die Kartoffeloxydase nicht eintritt. Kartoffelextrakte, welche ihre Fähigkeit, Guajak zu bläuen, verloren haben, erlangen diese wieder bei Zusatz von H_2O_2, obwohl H_2O_2 an sich unter gewöhnlichen Bedingungen ohne Einw. auf Guajak ist; eine grofse Anzahl pflanzlicher und tierischer Extrakte geben gleichfalls mit H_2O_2 und Guajaktinktur das Guajakblau. Die Beobachtung, dafs Benzoylsuperoxyd dieselben Wirkungen wie H_2O_2 hervorruft, hat die Vff. veranlafst, das Verhalten verschiedener organischer Peroxyde gegenüber Guajak zu studieren, es hat sich gezeigt, dafs Benzoyl-, Phtalyl- und Succinylperoxyd, auch ohne dafs tierische oder pflanzliche Extrakte anwesend sind, Guajak blau färben,

ebenso verhalten sich PbO_2, MnO_2, Ag_2O u. eine heiſse, stark verd. Lsg. von H_2O_2, während Fe_2O_3 und starkes H_2O_2 ohne Einw. sind. Diese Erscheinungen legen die Annahme nahe, daſs auch die oxydierende Substanz der Kartoffel nichts weiter ist als ein organisches Peroxyd.

Das Studium der Einw. einer groſsen Anzahl giftiger und antiseptischer Stoffe auf die Kartoffeloxydase hat ergeben, daſs in fast allen Fällen der Kartoffelextrakt durch die Ggw. dieser Substanzen die Fähigkeit, Guajak zu bläuen, einbüſst. Ganz ähnlich verhalten sich die Peroxyde, auch diese verlieren, durch Zusatz antiseptischer Substanzen, fast stets ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Guajaktinktur. Hieraus schlieſsen die Vff., daſs die Guajak bläuende Oxydase ein Peroxyd ist, welches aus einer oder mehreren der in der Zelle enthaltenen leicht oxydierbaren Substanzen bei Luftzutritt entsteht; die Oxydase ist danach nicht als solche in der Zelle enthalten, sondern es findet sich vielmehr in dieser eine autoxydable Substanz, welche sich, mit Luft in Berührung gebracht, mit dem O derselben unter B. des sogenannten Oxydationsferments verbindet. Es liegt nahe, diesen Vorgang zu vergleichen mit dem Verhalten des Benzaldehyds bei der Oxydation durch Luftsauerstoff, wobei nach den Unterss. von Baeyer und Villiger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1569; C. **1900**. II. 253) Benzoylwasserstoffsuperoxyd als Zwischenprod. entsteht. Ein mit Luft geschütteltes Gemisch von Benzaldehyd u. W. färbt Guajak sofort blau. Benzaldehyd ist kein eigentlicher Sauerstoffüberträger, er vermag nur begrenzte Mengen von O auf andere Körper zu übertragen, da er selbst hierbei eine chemische Veränderung erleidet; dasselbe scheint auch für die das Peroxyd in der Pflanze bildende Substanz zuzutreffen. Vielleicht ist auch diese ein Aldehyd; hierfür spricht, daſs solche Antiseptika, welche sich mit Aldehyden leicht verbinden, die Wirkung des Kartoffelextrakts gegenüber Guajak am energischsten beeinträchtigen; daſs dieselben Verbb. auch die Blaufärbung des Guajaks durch Superoxyde aufheben, müſste man ihren reduzierenden Eigenschaften zuschreiben.

Zum Schluſs ihrer Abhandlung besprechen die Vff. die Rolle der Sauerstoffüberträger beim normalen Oxydationsprozeſs in der Pflanze und die in der direkten B. von Guajakblau aus Guajaktinktur und H_2O_2 durch tierische und pflanzliche Extrakte bestehende Wasserstoffsuperoxydguajakreaktion, welche von manchen einem besonderen Enzym, der Peroxydase, zugeschrieben wird. Man kann annehmen, daſs auch diese Rk. beruht auf der B. eines Peroxyds, hervorgerufen durch die Einw. des H_2O_2 auf irgend eine in dem Extrakt enthaltene organische Verb. (Amer. Chem. J. **26**. 539—66. Desember [September] 1901. Lexington. State College of Kentucky.)

Heusler.

Ernst P. Pick, *Zur Kenntnis der Immunkörper.* Dritte Mitteilung. *Über die Einwirkung chemischer Agenzien auf die Serumkoaguline, Agglutinine, sowie auf den Vorgang der spezifischen Niederschlagsbildung und der Agglutination.* Um zu erfahren, ob die von ihm (vgl. S. 274) charakterisierten *Serumkoaguline* ($A_{Typh.\ u.\ Chol.}$ und $K_{Typh.\ u.\ Chol.}$) und die *Serumagglutinine* Eiweiſscharakter besitzen, prüfte Vf. die Einw. verschiedener eiweiſsverändernder Agenzien auf jene Immunkörper. Durch Trypsin- und Pepsinverdauung von Typhusimmunserum wurde sowohl das Serumkoagulin $A_{Typh.}$, als auch das Serumagglutinin vernichtet. Wurde das Serum ferner mit HCl, NH_3, oder Hydroxylaminchlorhydrat 12 Stunden lang bei 40° digeriert, so wurde das Serumkoagulin *A* gleichfalls zerstört, während sich Na_2CO_3 und Methylamin ganz u. Trimethylamin fast ganz wirkungslos erwiesen. Auch durch Digestion mit Oxamid und Benzamid, deren Ggw. an sich die Nd.-B. nicht verhindert, wird das Serumkoagulin $A_{Typh.}$ und das Typhusserumagglutinin unwirksam; ebenso durch Digestion mit Harnstoff oder Thioharnstoff, die freilich in höheren Konzentrationen auch schon unmittelbar die Nd.-B. hemmen. Glykokoll u. Orthonitrophenol zeigten bei Digestion mit dem Immunserum keinerlei Wirkung auf die Immunkörper. Form-

aldehyd hemmt auch ohne vorherige Digestion direkt die B. der spezifischen Ndd. und die Agglutination. Alle Veränderungen der Eiweifskörper des Serums — auch die geringfügigsten, wie sie Oxamid, Benzamid und Harnstoff vermöge ihrer ganz schwach basischen Natur bewirken (vgl. SPIRO, Ztschr. physiol. Ch. **30**. 182; C. **1900**. II. 684), — berauben demnach das Serum der Fähigkeit der Koagulination (spezifischen Niederschlagsb.) und der Agglutination.

Ggw. von Ammoniumsulfat beeinträchtigt, resp. verhindert die Koagulination, und zwar die des Koagulins $A_{Typh.}$ bei einem Ammonsulfatgehalte von 0,5% und mehr, jene des Koagulins $K_{Typh.}$ bei einem solchen von 0,8% und mehr. Es ist hierfür indessen nicht allein der Salzgehalt von Bedeutung, sondern auch die Eiweifskonzentration, resp. das Verhältnis des ersteren zur letzteren; im allgemeinen begünstigt eine hohe Eiweifskonzentration die Niederschlagsbildung, während sie eine niedrige Eiweifskonzentration hemmt. Die Agenzien, durch deren Ggw. die Koagulination (ohne Zerstörung der Koaguline) behindert wird — Harnstoff, Alkalien, Salze, — sind dieselben, welche auch die Hitzekoagulation der Eiweifskörper hemmen. Es besteht also eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Vorgängen der Koagulination und der Koagulation. Dagegen sind die Agenzien, welche die Labgerinnung der Milch, resp. die Blutgerinnung beeinflussen, der Koagulination gegenüber unwirksam.

Um nähere Aufschlüsse über die Natur der Serumkoaguline zu gewinnen, welche nach dem Vorstehenden vermutlich Eiweifskörper sind, untersucht Vf. die spezifischen Ndd. selbst, da die an denselben beteiligten Bakterienkoaguline den Eiweifsstoffen ganz ferne stehen und die Eiweifskomponente der Ndd. somit nur auf die Serumkoaguline bezogen werden kann. Zu diesem Behufe wurde eine Lsg. des Euglobulinnd. aus Typhusimmunpferdeserum, welcher die Koaguline des letzteren enthält (vgl. S. 274), mit dem Bakterienkoagulin $A_{Typh.}$, resp. $K_{Typh.}$ versetzt, und der erhaltene Nd. mit destilliertem W. biuretfrei gewaschen. Die Ndd. können dann nicht mehr durch Neutralsalzlsg., sondern nur mehr durch Lauge in Lsg. gebracht werden. Diese Lsg. wird durch Essigsäure partiell gefällt und giebt die Eiweifsrkk., aufser jener von MOLISCH; wegen des Fehlens der MOLISCH'schen Rk. kann nur ein Teil des Euglobulins in den Nd. eingehen. Der Nd., welcher eine gewisse Ähnlichkeit mit Alkalialbuminat, resp. Antialbumid zeigt, ist gegen Trypsin und Pepsin sehr resistent; da nun die Serumkoaguline selbst, wie oben erwähnt, durch diese Fermente leicht zerstört werden, so ist es möglich, dafs die Bakterienkoaguline gerade jene Gruppen im Molekül der Serumkoaguline besetzen, welche den Angriffspunkt der proteolytischen Enzyme darstellen. — Zum Schlusse berichtet Vf. noch über Verss. zur Isolierung der Agglutinine von Typhus- und Choleraimmunserum; diesbezüglich sei auf das Original verwiesen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 445—71. 28/1. Wien. k. k. serotherapeut. Institut u. pathol.-chem. Lab. d. k. k. Krankenanstalt „Rudolfstiftung".) BURIAN.

Pharmazeutische Chemie.

Theodor Paul, *Die chemischen Untersuchungsmethoden des deutschen Arzneibuches.* Bericht über die wissenschaftliche Thätigkeit des vom 5.—15. August 1901 an der Universität Tübingen abgehaltenen Fortbildungskursus für Apotheker. Vf. behandelt ausführlich die im deutschen Arzneibuche vorgeschriebenen allgemeinen Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Schmelz- und Siedepunktes, zur Prüfung von Thermometern, zur Herstellung von Mafsgeräten, zum Trocknen und Veraschen, sowie die Methoden der Mafsanalyse (samt Theorie der Indikatoren), soweit dieselben für den Apotheker von Interesse sind. Alle die abgehandelten Methoden werden durch die im oben genannten Kursus durchgenom-

menen Übungsbeispiele erläutert. (Tübingen 1902. In Kommission bei Franz Pietzker. Sep. v. Vf.) Burian.

Norman Leonard, *Sublimierter Schwefel.* Das britische Arzneibuch verlangt vom sublimierten Schwefel völlige Neutralität gegen Lackmus. Diese Forderung wird fast nie erfüllt, indem der Schwefel meist einen Säuregehalt von 0,02—0,25%, als Schwefelsäure berechnet, zeigt. Eine mit W. bis zur Neutralität ausgewachsene Probe sublimierten Schwefels wurde, etwas feucht gelassen, in verschlossener Flasche aufbewahrt. Die Rk. war nach 2 Wochen sehr schwach, nach 3 Monaten deutlich sauer, nach 4 Jahren 0,2%. SO_2 war nicht nachweisbar. Bei 100° getrocknet und ebenso aufgehoben, war der Säuregehalt nach 4 Jahren nur 0,0025%. Der Säuregehalt ist also durch eine allmähliche Oxydation des Schwefels durch feuchte Luft bedingt. (The Analyst **26**. 319—20. Dezember 1901.) Woy.

H. Kionka u. **A. Liebrecht**, *Über ein neues Baldrianpräparat (Valeriansäurediäthylamid).* Die in der frischen Baldrianwurzel enthaltenen wirksamen Substanzen sind sehr veränderlich u. leicht zersetzlich, ebenso wie die aus der Droge gewonnenen Präparate (Öl, Tinkturen und Extrakt). Vff. untersuchten eine grofse Anzahl von chemischen Verbb., die zu der Valeriansäuregruppe gehören, auf ihre Fähigkeit, die „Baldrianwirkung" zu äufsern. Das Valeriansäurediäthylamid zeigte diese in hervorragendem Mafse; vor allem waren bei dessen Verwendung die therapeutisch wertvollen Nervenwirkungen ausgeprägt. Die Verb. ist eine eigentümlich riechende, klare Fl. von scharf brennendem Geschmack; Kp. 210°. Vff. beschreiben die von ihnen an Warm- u. Kaltblütern angestellten Versa. und die therapeutische Verwendbarkeit des unter dem Namen *„Valyl"* von den Höchster Farbwerken in den Handel gebrachten Präparats. (Dtsch. med. Wchschr. **27**. 850—51. Jena.) Proskauer.

Oskar Adler, *Weitere Mitteilungen über die biologischen Untersuchungen von natürlichem Eisenwasser.* Nach Vf. (Dtsch. med. Wchschr. **27**. Nr. 26; C. **1901**. II. 654) sollen eisenaufspeichernde Organismen an der mangelhaften Haltbarkeit der natürlichen Eisenwässer einen wesentlichen Anteil haben. Derartige Organismen fand Vf. in allen von ihm bisher untersuchten eisenhaltigen Mineralquellen. Wie man aus der in der Abhandlung wiedergegebenen Zeichnung schliefsen kann, handelt es sich hierbei nicht etwa, wie Vf. annimmt, um neue „Eisenpilze", sondern um die längst bekannte Ggw. solcher Organismen, welche in den Rohrleitungen u. Reservoirs unserer mit eisenhaltigem Grundw. gespeisten Wasserversorgungen stets gefunden, nach der Enteisenung derartigen W. aber verschwunden waren. Auch bei „schwefelsauren Wässern" ergab die Analyse Verluste an Eisen, obzwar der chemischen Natur der Wässer entsprechend das Ausfallen des Eisens nicht zu erwarten gewesen wäre. Auch hier sollen biologische Vorgänge die Ursache der Eisenausscheidung sein. Vf. neigt sich der längst aufgegebenen Ansicht zu, dafs die Eisenpilze in der Quelle „autochthon" sind. Er schlägt vor, die Konservierung der Eisenwässer durch Sterilisierung herbeizuführen, daneben auch — was aber wohl als Hauptmafsregel anzusehen ist — bei der Füllung der Flaschen das Entweichen von CO_2 möglichst zu verhindern und für einen unbedingt sicheren Verschlufs der Flaschen zu sorgen. (Luftverdrängung beim Einfüllen, event. Übersättigen des W. mit CO_2, die aus der Quelle selbst gewonnen werden kann.) (Dtsch. med. Wchschr. **27**. 916—17. Prag.) Proskauer.

E. Leuscher, *Über Cassava.* Der zu den Euphorbiaceen gehörende Cassavastrauch hat für die Bevölkerung Brasiliens und der westindischen Inseln, sowie überhaupt der wärmeren Klimate eine grofse Bedeutung. Bei der Bereitung des Mehles aus Cassava fliefst ein Saft ab, der Blausäure enthält. Im äth. Extrakt des trockenen Mehles findet sich ein Öl, das nicht Benzaldehyd ist. — Man benutzt den

rohen Cassavabrei in Jamaika zur Heilung von Abszessen. Die (6) Analysen der Cassavawurzel ergaben im Mittel:

W.	Stärke	N-Substanz	Rohfaser	Zucker	Äth. Extrakt	Asche
70,25	21,44	1,12	1,11	5,13	0,41	0,54%

Die süfse Cassava Manihotaipi ist reich an einem milchigen, nicht giftigen Saft. Aus der Stärke, die sich beim Stehen der Milch absetzt, gewinnt man in Jamaika die Tapioca durch Erhitzen auf Metallplatten. Die über der abgesetzten Stärke stehende Fl. enthält ziemlich viel Dextrin u. Eiweifs. Der von der giftigen Cassava abtropfende Saft liefert eine „*Cassareep*" benannte Sauce. (Z. öffent. Ch. **8**. 10—11. 15/1. [12/1.] Plauen i./V.) PROSKAUER.

Homeyer, *Über Kalagua*. Vf. berichtet über den Inhalt einer von dem Forschungsreisenden und Botaniker CHARLES PATIN verfassten Broschüre über die Kalaguapflanze, Theobroma Kalagua de Wild L, eine in Kolumbien einheimische Sterculacea. Die wss. Lösung des aus den frischen Blättern hergestellten, bitter-aromatisch schmeckenden Kalaguaextraktes, dem eine aufserordentlich appetitreizende Wirkung nachgerühmt wird, scheidet bei längerem Stehen Krystalldrusen ab, die nach Ansicht des Vf.'s von einem Glucosid herrühren und mit deren Reindarst. Vf. z. Z. beschäftigt ist. (Pharm. Ztg. **47**. 72. 25/1. [Januar.] Berlin. Lab. d. Kronenapotheke.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Sidonal und Neusidonal.* Sidonal, vgl. C. **1900**. I. 826. Unter dem Namen Neusidonal bringen die Vereinigten Chemischen Werke, A.-G., in Charlottenburg, ein Chinasäurepräparat in den Handel, welches als inneres Anhydrid der Chinasäure bezeichnet wird. Weifses, krystallinisches, neutrales, wohlschmeckendes Pulver, ll. in W., welches durch verd. SS. und Alkalien aufserordentlich leicht in Chinasäure übergeführt wird. 1 g kostet 25 Pf., 1 g Sidonal dagegen 80 Pf. — *Kalosin* ist nach G. u. R. FRITZ ein alkoh. Auszug aus Rad. urticae, Herb. cochleariae und Rad. sarsaparillae. — *Neurogen* ist ein von Dr. med. ALWIN MÜLLER in Leipzig angebotenes neues Badesalz, welches aus 73% Chloriden, 25% Sulfaten u. 2% einer Verb. aus Eisenoxydul mit Glycerin bestehen soll. — *Proton* ist ein neues Nährmittel aus Milch, ein weifses, lockeres, in W. ll. Pulver, welches in 100 Tln. Trockensubstanz ca. 90 Tle. Eiweifs enthält und sich in seiner Darstellungsweise von Plasmon nicht unterscheidet. — *Sublamin* nennt die Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. SCHERING das Quecksilberäthylendiamin, ein Ersatzmittel des Sublimats. (Pharm. Ztg. **47**. 26. 8/1.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Hämorhol*, ein von Apotheker WIRTHGEN in Schönfeld b. Dresden angepriesenes Schlafmittel, soll folgende Bestandteile in Form eines Auszuges enthalten: Myrrhen, Tausendgüldenkraut, Eucalyptus, Rosenblätter je 1 g, Citrone 20 g, Tannin 2 g, Glycerin 20 g. — *Jodolen* (C. **1900**. II. 591) kommt neuerdings in zwei Formen in den Handel, als Jodolenum externum mit 36% Jodol und als Jodolenum internum mit nur 9—10% Jodol. — *Salaperlen* nennt die WITTE'sche Apotheke in Berlin W., Gelatinekapseln mit Salacetolsantelöl. — SOXHLET's *Nährzucker*, ein Präparat der Nährmittelfabrik München G. m. b. H. in Pasing, stellt eine mit Verdauungssalzen versetzte, reine Dextrinmaltose dar. — *Bertolin* (C. **1901**. I. 795), ein von C. W. BARENTHIN, Berlin W., eingeführtes Präparat gegen Gicht, Rheumatismus, Malaria etc., ist im wesentlichen ein Fluidextrakt aus der Wurzel von Nicotiana Bertolonii (?), dem noch Gerbstoff und andere Ingredienzien zugesetzt sind, das aber frei von Colchicin u. Salicylsäure sein soll. — *Rheumasan* wird nach G. u. R. FRITZ eine überfettete Salicylseife genannt, die als Mittel gegen Gicht dienen soll. — *Tablettae „Tavel"*, dargestellt von C. FR. HAUSMANN in St. Gallen, enthalten pro Stück 2,5 g reines Na_2CO_3 u. 7,5 g

reines NaCl und dienen zur Darst. der TAVEL'schen Infusionslsg. Eine Tablette liefert 1 l Lsg. (Pharm. Ztg. **47**. 65. 74. 22/1. 25/1.) DÜSTERBEHN.

H. Brat, *Über die Bedeutung des Leims als Nährmittel und ein neues Nährpräparat „Gluton"*. (Dtsch. med. Wchschr. **28**. 21—24. — C. **1902**. I. 221.) PROSK.

S. Weissbein, *Über einige neuere Nährpräparate. Eine farbenanalytische Studie.* Vf. hat einige neuere Nährmittel nach der von POSNER (Berl. klin. Wchschr. **35**. 659; C. **98**. II. 795) angegebenen Methode, welche auf der Differenzierung der Eiweifskörper durch ihr elektives Vermögen zu Farbstoffen beruht, mittels der von PAPPENHEIM empfohlenen panoptischen Triacidlsg. (Dtsch. med. Wchschr. **27**. Nr. 46) untersucht (vgl. auch WEISSBEIN, Diss. Berlin **99**; C. **99**. I. 1114). Man verfährt so, dafs man in einem Zentrifugierglas zu einer Messerspitze des zu untersuchenden Pulvers bis zur Hälfte des Glases destilliertes W. und dann 10 Tropfen obiger Farblsg. hinzusetzt, schüttelt und zentrifugiert; der Rückstand wird so lange mit destilliertem W. ausgewaschen, bis das Waschwasser völlig rein bleibt. Der Bodensatz wird mkr. untersucht. Auf Stärkegehalt untersucht man durch Zus. von W. zu dem gefärbten Rückstand und dann von Jodtinktur nach Zentrifugieren der Masse.

Beim *Plasmon* sieht man die dem Caseïngehalte des Präparates entsprechenden hellgrün gefärbten Substanzen. Während nach den diesbezüglichen Unterss. das Plasmon selbst, ferner Plasmonkakao u. -schokolade als empfehlenswerte Präparate bezeichnet werden dürfen, haben Plasmonhaferkakao, Plasmonzwiebak u. Plasmonbisquit den Nachteil, dafs sich in ihnen zahlreiche Schalenbestandteile (dunkelgrüne Färbung) finden. Die an sich schon schwer verdaulichen pflanzlichen Eiweifskörper der Randzone, die sich in den letzten drei Präparaten nachweisen lassen, sieht man teilweise von Cellulosehüllen umschlossen, so dafs deren Verdaulichkeit noch mehr beeinträchtigt wird. — *Galaktogen* erscheint nach der Färbung als ein Pulver mit der für Milcheiweifs charakteristischen Färbung. — *Soson* erwies sich, mit der Triacidlsg. behandelt, als ein braunrotes Pulver. — *Nährstoff Heyden* nahm den für die Nukleoalbumine charakteristischen grünen Farbenton an. Das Präparat wird aus dem Eiweifs frischer Eier bereitet. Es scheint ein Gemisch von Albumin, Albumosen und Vitellin zu sein. — *Fersan*, das aus Blut gewonnene, 81,89% Eiweifs enthaltende Eisenpräparat, gab grün gefärbte, amorphe Massen (Acidalbuminate) u. braunrot gefärbte Schollen, die dem Hämoglobin entstammen dürften. — *Haimose* von H. STERN, ein braunes Pulver, welches die wesentlichen Bestandteile des Blutes in fast unveränderter Form in Verb. mit Pepsinsalzsäure enthalten soll, nahm mit Triacidlsg. einen braunroten Farbenton an; es zeigte mkr. kleinere und gröfsere, braunrot gefärbte Schollen, entsprechend dem Hämoglobingehalte des Präparates, aufserdem grün gefärbte Partien (Acidalbuminate). — *Krewels Sanguinalpillen* sollen aus den natürlichen Blutsalzen, Muskelalbumin und Hämoglobin zusammengesetzt sein. Mkr. erscheinen nach dem Färben braunrote, amorphe Massen (Hämoglobin des Blutes) u. rubinrote Schollen (Muskeleiweifs). — *Hämatogenkakao* von G. SAUER lieferte hellbraune Massen, dem Hämoglobin entstammend, zahlreiche Kakaoschalen und viele schwach veränderte Stärkekörnchen, daneben dunkelgrüne Partien. — *Aleuronat* erscheint nach der Triacidbehandlung als dunkelrotes Pulver, darin die rot gefärbten Schollen des Weizenklebers, grüne Schalenbestandteile und amorphe Massen; Stärke scheint im Präparat nur wenig zu sein. — *Roborat* wird rotviolett; mkr. rotgefärbte, dem Klebereiweifs entsprechende Massen, Spuren von grün gefärbten Schalenbestandteilen, Stärke u. Dextrin. Das Aleuronat steht diesem Präparate wegen seines gröfseren Gehaltes an Schalenbestandteilen nach.

Die Vorzüge der farbenanalytischen Methode sind rein qualitativer Natur; sie giebt uns über die Art des Eiweifses in den künstlichen Nährmitteln Auskunft und

lehrt, daſs ein hoher N-Gehalt durchaus nicht immer mit einem hohen Nährwert u. einem hohen Eiweiſsgehalt eines Präparates übereinstimmt. (Dtsch. med. Wchschr. **28**. 24—26. 9/1. Lab. des russ. Inst. f. med. Konsultationen von LIPLIAWSKI. Berlin.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Sachs, *Über Anapait, ein neues Kalkeisenphosphat von Anapa am Schwarzen Meer.* Auf dem aus Limonit bestehenden Steinkern eines tertiären Cardium, sowie auf Brauneisenerzstücken bildete das neue Phosphat teils derbe, teils krystallisierte, bezw. krystallinische, blätterige oder auch radialstengelige Massen. Dasselbe gab bis 120° kein W., bei etwas höherer Temperatur aber sein gesamtes W. ab. An der Luft erhitzt, wurde es erst grau, dann schwarz, schlieſslich gelb, das Krystallwasser reagierte stark sauer, das Fe ist nur als Oxydul vorhanden. Die Analyse:

FeO	CaO	P_2O_5	H_2O	$Na_2O + K_2O$	Summe
18,07	27,77	35,51	18,47	Sp.	99,82

führt auf die Formel $FeCa_2(PO_4)_2 + 4aq$. Das Mineral ist in W. unl., in k. HCl oder HNO_3 ll. Härte zwischen 3 und 4. D. 2,81. Triklin, 0,875 66 : 1 : 0,597 53, bc = 132° 22′, ac = 106° 47′, ab = 83° 28′. Schwach grünliche, durchsichtige, lebhaft glasglänzende, nach der Vertikalen gestreckte und nach der Querfläche tafelig ausgebildete Krystalle. Nach der Querfläche vollkommene Spaltbarkeit, schwache negative Doppelbrechung. Nach der Zus. steht der Anapait dem ebenfalls triklinen Messelit MUTHMANN's ($[Ca, Fe, Mg]_3[PO_4]_2 + 2^1/_2 aq.$) zwar nahe, doch ist wegen der krystallographischen u. chemischen Verschiedenheiten die Identität beider Mineralien ausgeschlossen. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. 18—21.) ETZOLD.

G. Wyrouboff, *Über einen Versuch von Meigen.* Bezugnehmend auf das von MEIGEN (Centralblatt für Mineralogie etc. **1901**. 577; C. **1901**. II. 1128) zur Unterscheidung des Kalkspats vom Aragonit angewendete Verf. betont Vf., daſs diese Rk. einen vorzüglichen Beleg für die von ihm (Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 36; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 105—30; C. **1901**. II. 494) gegebene Definition einer Lsg. ist. (Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 371—73.) HAZARD.

A. J. Moses, *Mineralogische Notizen.* (Z. Krystall. **35**. 417—24. — C. **1901**. II. 828.) ETZOLD.

H. H. Robinson, *Über Anatas und Brookit von Brindletown, N. Carolina.* (Z. Krystall. **35**. 425—29. — C. **1901**. II. 865—66.) ETZOLD.

S. L. Penfield u. W. E. Ford, *Über den Calaverit.* (Z. Krystall. **35**. 430—51. — C. **1901**. II. 866.) ETZOLD.

L. J. Spencer, *Marshit, Miersit und Jodyrit von Broken Hill, New South Wales.* 1. *Marshit* fand sich oberflächlich zerstreut auf plattigem und zelligem Psilomelan und bildet sehr schwach gelbe bis tief ziegelrote, harz- bis diamantglänzende Krystalle mit stets hellcitronengelbem Strich, die nur bei schwacher Färbung durchsichtig, sonst durchscheinend bis nahezu opak sind. Dodekaedrische Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, Härte 2,5. Von Flächen sind nur der Würfel u. zwei Tetraeder vorhanden. Gestalt und physikalische Eigenschaften stimmen vollständig mit denen der Zinkblende überein. Qualitativ lieſs sich nur Cu und J nachweisen. Durch k. verd. HNO_3 tritt infolge von Jodausscheidung Schwärzung ein. Durch Zn u. H_2SO_4 tritt bei reinem Material keine Reduktion ein, wohl aber bei Übergangsgliedern zum Miersit und bei diesem selbst. — 2. *Miersit* wurde noch nicht in für die Analyse

hinreichender Menge gefunden und bildet krystalline Krusten oder undeutliche Krystalle. Die ziemlich brüchigen Krystalle zerbrechen im Gegensatz zum Jodyrit, ohne daſs die Flächen sich krümmen. Bruch muschelig. Dodekaedrische Spaltbarkeit. Kleinere Fragmente sind durchsichtig und gewöhnlich völlig isotrop. Farbe und Strich kanariengelb. Glanz harz- bis diamantartig. Krystallographische Eigenschaften wie beim Marshit und der Zinkblende. Qualitativ ergab sich viel Ag und J, schwankende Cu-Mengen,? Cl-Spuren. Verd. HNO_3 ohne Einw., durch Zn u. HCl Reduktion. Wird ein Krystall erhitzt und dann abgekühlt, so erweist er sich alsdann aus isotroper und aus doppelbrechender Substanz zusammengesetzt, dieselben Erscheinungen ergeben Gemische von künstlichem Silberjodid und Kupferjodür. Wahrscheinlich hat der reine Miersit die Zus. $4AgJ \cdot CuJ$, mischt sich isomorph mit Marshit und bildet innige Verwachsungen mit Jodyrit. Ein intermediäres Glied zwischen Miersit und Marshit mag der Cuprojodargyrit sein. Auch andere Silberjodide scheinen sich mehr dem Miersit als dem Jodyrit anzuschlieſsen. — Der sehr weiche *Jodyrit* wird schon durch die Berührung deformiert. Muscheliger Bruch, vollkommene basische Spaltbarkeit. Die frischen, farblosen Krystalle färben sich durch das Licht blaſsgelb. Optisch ist das Mineral einaxig mit schwacher positiver Doppelbrechung. Die Krystalle sind entweder hexagonale Tafeln oder kurze Prismen, oder es sind mimetische Krystalle mit genau denselben äuſseren Formen wie Miersit u. Marshit. — Aus seinen eigenen und den Unterss. anderer schlieſst Vf., daſs Marshit und das kubischtetraedrische Silberjodid isomorph sind. Das letztere ist in reinem Zustande nur über 146° stabil, enthält es aber eine gewisse Menge Cu (5,6%, würde die Formel $4AgJ \cdot CuJ$ erfordern), so ist es auch bei gewöhnlicher Temperatur beständig und genügend abweichend, um den besonderen Namen Miersit zu rechtfertigen. Gröſsere Mengen Cu können zugegen sein in isomorpher Mischung mit Marshit, während ein Überschuſs von Silberjodid bei gewöhnlicher Temperatur als Jodyrit in inniger Verwachsung mit Miersit vorhanden ist. Vielleicht ist das Silberjodid sogar trimorph, nämlich noch holoedrischkubisch im Jodobromit, Kerargyrit, Embolit u. Bromargyrit wie im Original nachzulesen ist. (Z. Krystall. **35**. 452—67.)

Etzold.

L. J. Spencer, *Krystallisierter Zinnkies von Bolivia*. Ein aus der San José Mine bei Oruro stammendes Stück besteht aus radialen Gruppen von Mispickelprismen, auf denen einzelne glänzende Andorite und Pyrite sitzen und die allesamt von Stannin in Krusten und Einzelkrystallen überzogen werden. Die krystallographische Unters. ergab tetragonal-skalenoëdrischen Habitus, wie ihn bereits Kenngott vermutete, der durch Zwillingsbildung pseudokubisch-tetraëdrische Symmetrie annimmt. Es herrschen folgende beiden Zwillingsgesetze: 1. Symmetrische Durchwachsungszwillinge mit {101} als Zwillingsebene, 2. Durchwachsungszwillinge mit der Zwillingsaxe senkrecht zu {111}, ebenso Juxtappositionszwillinge mit derselben Zwillingsaxe und {111} als Zusammensetzungsfläche. Das opake Mineral ist eisenschwarz, hat metallischen oder diamantähnlichen Glanz, mattschwarzen Strich, halbmuscheligen bis unebenen Bruch, Härte 3,5, D. 4,45. Prior fand folgende mittlere Zus.:

Cu	Fe	Sn	Sb	Pb	Ag	S	Summe
28,56	10,93	25,21	3,71	2,06	0,88	27,83	99,18.

Durch diese Analyse (die erste an krystallisiertem Material) wird die Formel Cu_2FeSnS_4 bestätigt. Diese Formel kann in sehr verschiedener Weise gedeutet werden, z. B. als Orthostannat, $Cu_4SnS_4 + Fe_2SnS_4$ oder als $CuFeS_2 + CuSnS_2$. Die letztere Deutung zeigt eine Beziehung zum Kupferkies, $CuFeS_2$, und es ist von Bedeutung, daſs Stannin und Kupferkies in krystallographischer Hinsicht als praktisch identisch betrachtet werden können, keineswegs aber sind beide Mineralien zusammenzuwerfen, da die untersuchten Krystalle sicher nicht Pseudomorphosen sind,

und auch Kupferkies an keinem der Stücke vorhanden war. (Z. Krystall. **35**. 468 bis 479.) ETZOLD.

A. Osann, *Versuch einer chemischen Klassifikation der Eruptivgesteine.* II. *Die Ergufsgesteine.* Der Abhandlung, welche sich mit den Prinzipien einer aufzustellenden Klassifikation beschäftigte und zugleich die Umrechnung von 200 Tiefengesteinsanalysen enthielt (TSCHERMAK's Mitt. **19**. 351—469; C. **1900**. II. 1288—89), läfst Vf. als zweiten Teil die Umrechnung von 400 Ergufsgesteinsanalysen folgen. Bezüglich der Methodik sei auf das citierte Referat verwiesen. Die Gesteine sind in folgenden Familien untergebracht: 1. Liparite, 2. Trachyte, quarzfreie Porphyre, 3. Phonolithe und Nephelinporphyre, 4. Dacite, 5. Porphyrite, Hornblende u. Glimmerandesite, 6. Augit- u. Hypersthenandesite, Augitporphyrite u. Diabase, 7. Plagioklasbasalte, Olivindiabase, Melaphyre, 8. Trachydolerite, 9. Absarokit-, Shoshonit-, Banakitreihe, 10. Nephelintephrite und Basanite, 11. Leucittephrite und Basanite, 12. Nephelinite u. Nephelinbasalte, 13. Leucitite u. Leucitbasalte, 14. Melilithgesteine, 15. Limburgite u. Augitite. (TSCHERMAK's Mitt. **20**. 399—558.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

F. Glaser, *Über Indikatoren.* Vf. bespricht den Vorschlag von WAGNER (Z. anorg. Ch. **27**. 138; C. **1901**. I. 1214), die Indikatoren nach der Art der Ionenbildung einzuteilen. Dieses Prinzip der Einteilung ist so lange problematisch, als man über die chemische Konstitution vieler Indikatoren (Lackmus, Orseille, Curcuma, Flavescin, POIRRIER's Blau, Hämatoxylin u. a.) nichts weifs. Für die analytische Praxis bietet diese Einteilung aber noch weniger Anhaltspunkte, da sie z. B. sich so verschieden verhaltende Indikatoren, wie Jodeosin u. Phenolphtalein, in eine Gruppe vereinigt. Vf. behandelt sodann eingehender Congorot und Methylorange hinsichtlich der Frage, ob diese Indikatoren eine Zwischenfarbe nach WAGNER haben, und verneint dieses. (Z. anal. Ch. **41**. 36—42. Januar.) WOY.

E. Riegler, *Eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Sulfate der Schwefelsäure, der Carbonate und der Kohlensäure.* Man fällt Sulfate und Schwefelsäure mittels eines Überschusses einer bestimmten Menge Chlorbariumlsg., welche genau 30,5 g reines krystallisiertes Bariumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$, in 1000 ccm W. enthält. 1 ccm dieser Lsg. entspricht genau 10 mg SO_3. Auf Zusatz von Jodsäure bildet sich unl. Bariumjodat, welches, mit Hydrazinsulfat zusammengebracht, Stickstoff entwickelt, den man im KNOP-WAGNER'schen Azotometer mifst. Zur Umrechnung giebt Vf. eine Tabelle. In gleicher Weise fällt man freie oder gebundene CO_2 durch eine $Ba(OH)_2$-Lsg. u. bestimmt den Überschufs des Fällungsmittels in obiger Weise. (Z. anal. Ch. **41**. 17—25. Januar.) WOY.

F. Winteler, *Über die Gehaltsbestimmung wässeriger Flufssäurelösungen.* Bei Titration der Flufssäure in wss. Lsg. sind Lackmus oder Methylorange zur Fixierung des Endpunktes bei der Neutralisation mit Normalalkali nicht verwendbar. Die Flufssäure bildet nämlich durch Anlagung an Neutralsalze saure Salze, z. B. NaF ·HF, welche bei den genannten Indikatoren einen ganz allmählichen Umschlag eintreten lassen. Phenolphtalein ist ganz gut brauchbar und rötet sich, wenn die genannte Flufssäure in Neutralsalz übergeführt ist. Die Titrierlauge mufs CO_2-frei sein. Liegt eine reine wss. Lsg. vor, in der namentlich Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure fehlen, so genügt die Bestimmung der D. durch Platinaräometer. Vf. giebt folgende Tabelle über den Gehalt wss. Flufssäurelsgg. bei 20° C., welche

von der ECKELT'schen Tabelle (Z. f. angew. Ch. 1898. 298; C. 98. I. 981) bedeutend abweicht:

Proz. HF	D.	Grade Bé.	Proz. HF	D.	Grade Bé	Proz. HF	D.	Grade Bé.
1	1,003	0,5	18	1,066	8,8	35	1,117	15,0
2	1,007	1,0	19	1,069	9,3	36	1,120	15,4
3	1,011	1,5	20	1,072	9,7	37	1,122	15,7
4	1,014	2,0	21	1,076	10,1	38	1,125	16,0
5	1,018	2,5	22	1,079	10,5	39	1,127	16,3
6	1,023	3,0	23	1,082	10,9	40	1,130	16,5
7	1,027	3,5	24	1,086	11,3	41	1,133	16,8
8	1,030	4,0	25	1,089	11,7	42	1,136	17,2
9	1,035	4,5	26	1,092	12,0	43	1,138	17,5
10	1,038	5,0	27	1,095	12,4	44	1,141	17,8
11	1,041	5,5	28	1,098	12,7	45	1,143	18,1
12	1,045	6,0	29	1,101	13,1	46	1,146	18,4
13	1,049	6,5	30	1,104	13,4	47	1,149	18,7
14	1,052	7,0	31	1,106	13,7	48	1,152	19,0
15	1,055	7,5	32	1,109	14,1	49	1,154	19,3
16	1,059	8,0	33	1,112	14,4	50	1,157	19,5
17	1,062	8,4	34	1,114	14,7			

(Z. f. angew. Ch. 15. 33—34. Lab. von Prof. Dr. DIEFFENBACH. Darmstadt.) WOY.

Maurice Bernard, *Die Phosphorsäurebestimmung im Harn.* Vf. giebt der gewichtsanalytischen Bestimmung (Molybdänmethode) den Vorzug vor dem maſsanalytischen Verf. (Uranacetat). Die Resultate der titrimetrischen Methode fallen zu niedrig aus, selbst wenn, was unbedingt erforderlich ist, die Titration in der Siedehitze vorgenommen wird. (Pharm. Ztg. 47. 73. 25/1.) DÜSTERBEHN.

J. C. Berntrop, *Über den Nachweis von kleinen Mengen von Arsen in Nahrungsmitteln.* Vf. führt das Arsen durch Brom in eine Arsensäureverb. über, macht ammoniakalisch, giebt Natriumphosphat und schlieſslich Magnesiamixtur hinzu. Der sich hierbei bildende Nd. von Ammonmagnesiumphosphat nimmt das entstandene Ammonmagnesiumarseniat in sich auf. Bei Bier z. B. fügt Vf. zu 1 Liter oder mehr einige Tropfen Brom, läſst unter gelegentlichem Schütteln 12 Stunden stehen, übersättigt mit NH_3, giebt 5 ccm gesättigte Natriumphosphatlsg. und 10 ccm Magnesiamixtur zu, läſst 24 Stunden stehen, dekantiert vorsichtig durch ein gehärtetes Filter ab, filtriert dann, wäscht mit wenig ammoniakhaltigem W., löst den Nd. in 50 bis 100 ccm h. verd. Schwefelsäure (1 : 8), erhitzt die Lsg. in einem KJELDAHL-Kolben unter Hinzufügung von kleinen Mengen von Salpetersäure, bis sie ganz farblos geworden ist, und Schwefelsäuredämpfe zu entweichen anfangen, und benutzt sie jetzt zum Arsennachweis nach GUTZEIT oder MARSH. (Z. anal. Ch. 41. 11—13. Januar. Chem. Lab. des städtischen Gesundheitsamtes zu Amsterdam.) WOY.

E. Seybel und **H. Wikander**, *Einfache Methode zum qualitativen Nachweis von Arsen in Salzsäure und Schwefelsäure.* Vff. weisen das Arsen durch Zusatz von KJ als AsJ_3 nach. Man verfährt bei Ausführung dieser Methode folgendermaſsen: Einige Kubikzentimeter Salzsäure werden mit wenigen Tropfen kons. Jodkaliumlsg. versetzt, wobei bei einem Gehalt von etwa 0,05 g As_2O_3 und darüber pro 1 Liter ein deutlicher gelber Nd. von AsJ_3 entsteht. Bei 0,01 g As_2O_3 pro 1 Liter tritt noch eine gelbe Färbung ein. Bei der Schwefelsäure, die auf etwa 45° Bé. verd. werden muſs, zeigt sich dieselbe Empfindlichkeit. Reine Schwefelsäure von 45° Bé.

zeigt nach Zusatz von KJ nach längerem Stehen eine gelbe Färbung von Jod, während bei Anwesenheit von 0,01 g As_2O_3 pro 1 Liter noch eine merkliche Trübung wahrzunehmen ist.

Von den Verunreinigungen der Salzsäure wirken nur freies Chlor und Eisenchlorid durch Jodausscheidung störend, von Verunreinigungen der Schwefelsäure das Blei, jedoch wird durch Zusatz von konz. Salzsäure die Fällung des Bleies als Jodblei verhindert und beeinträchtigt den Nachweis des Arsens nicht mehr. Quecksilber, welches in der Schwefelsäure öfter vorhanden ist, läfst sich auch nach dieser Methode dadurch nachweisen, dafs es durch Zusatz von W. nach der Fällung des Arsens als roter Nd. von Quecksilberjodid ausfällt. (Chem.-Ztg. **26**. 50. 15/1. Chem. Lab. der chem. Fabrik Rhenania, Stollberg.) Woy.

B. Grützner, *Titration des Blutlaugensalzes mit Kaliumpermanganat.* Bei der Titration des Ferrocyankaliums mit H_2SO_4 und Permanganat in stark verd. Lsg. nach Mohr entsteht häufig eine Trübung, und die Gehaltsbestimmung fällt zu hoch aus. Diese Trübung, welche umso geringer auftritt, je gröfser der Überschufs an H_2SO_4 und der Verdünnungsgrad ist, rührt von geringen Mengen einer swl. Verb., $K_2MnFeCy_6 + 1^1/_2H_2O$ her, welche dadurch entsteht, dafs das durch Reduktion von Permanganat entstandene Mangansulfat mit noch unverändertem Ferrocyankalium reagiert:

$$MnSO_4 + K_4FeCy_6 = K_2SO_4 + K_2MnFeCy_6.$$

Die zu hohen Titrierungsresultate werden hauptsächlich dadurch hervorgerufen, dafs einerseits der Endpunkt der Titration schwierig zu erkennen ist, andererseits die Art der Einstellung der Permanganatlsg. fehlerhaft ist. Vf. empfiehlt hierfür, die Einstellung der Titerflüssigkeit mit notorisch reinem Ferrocyankalium vorzunehmen. (Arch. der Pharm. **240**. 69—73. 17/1. 1902. [13/12. 1901.] Breslau. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

August Laqueur, *Zum Quecksilbernachweis im Urin.* Der Nachweis von Hg (und Cu) nach dem Verf. von Cazeneuve (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 346; C. **1900**. II. 689) mittels Diphenylcarbacid (Carbonyldiphenylhydrazin) und Bzl. ist beim Urin für die in Praxi vorkommenden Mengen des Metalls nicht ausführbar. Von den Harnbestandteilen sind für das sichere Zustandekommen der Rk. die Harnsäure und die Ammoniumsalze hauptsächlich hinderlich; es kommen hierfür aber ferner noch, wenn auch nur in geringem Mafse, der Harnstoff und andere im Urin anwesende Stoffe, Phosphate, NaCl etc., in Betracht. Wie aus dem vom Vf. festgestellten Verhalten des salpetersauren Harnstoffs u. der Ammoniumsalze zu schliefsen ist, beruht der negative Ausfall der Rk. mindestens zum gröfsten Teil darauf, dafs das Quecksilber mit den genannten Stoffen im Harn Verbb. eingeht, in denen es sich durch obige Rk. nicht mehr feststellen läfst. Im Harn ist also eine ganze Reihe von Substanzen vorhanden, die das Hg an sich binden, und es ist daher auch für die Ausscheidung des Hg durch den Harn zu schliefsen, dafs dasselbe dabei nicht nur an Eiweifs, sondern auch an Schlacken des Stoffwechsels von zum Teil sehr einfacher chemischer Konstitution gebunden ist.

Das Eintreten der Rk. konnte durch starkes Alkalischmachen des Gemisches mittels Natronlauge erleichtert werden. Das Hg u. Cu liefsen sich durch Diphenylcarbazid noch in Mengen von 0,2 mg $HgCl_2$ in 1 l destilliertem W. nachweisen, im Urin dagegen erst beim Mischen von 4 Tln. einer 1 ‰ $HgCl_2$-Lsg. mit 1 Tl. Harn. Ein Harn, der bei starker Alkalisierung die positive Hg-Rk. noch zeigen würde, müfste mindestens 0,19 g $HgCl_2$ im l., enthalten, was wohl nur bei schweren Sublimatvergiftungen event. der Fall sein dürfte. Die Verwendung von konz. anorgan. SS. zur Beseitigung einzelner die Rk. hindernder Harnbestandteile erzeugt Färbungen,

welche den Nachweis erschweren. (Charité-Annalen **26**. Sep. v. Vf. Hydrotherapeut. Anst. d. Kgl. Charité Berlin.) PROSKAUER.

Karl Sander, *Zur Bestimmung des Silbers in den Muffelrückständen der Zinkdestillation.* Der Rückstand in den Muffeln enthält aufser einem grofsen Teil des in den Zinkerzen enthaltenen Bleies das gesamte Silber und 20—30% unverbrannte Reduktionskohle. Die Bestimmung des Silbers gestaltet sich wegen der grofsen Menge Kohle zu einer etwas umständlichen Operation. Die Ansiedeprobe ohne vorherige Abscheidung der Kohle giebt genaue Resultate, ist aber sehr umständlich. Vf. wendet die Tiegelprobe mit vorheriger Abscheidung der Kohle an. 20 g des grob gepulverten Materials werden mit einer Mischung von 80% KNO_3 und 20% Na_2O_2 gemengt und dann in kleinen Portionen (3—4 g) mittels eines metallenen Spatels in einem rotglühenden eisernen Tiegel eingetragen. Sobald die anfangs etwas heftige Rk. beendigt ist, wird der Tiegel ins Feuer gestellt und sogleich die erforderliche Menge Flufs, aus 14 Teilen Soda, 8 Teilen calc. Borax und 2 Teilen Weinstein bestehend, dem eventuell 10 g silberfreie Glätte beigemischt sind, zugeschlagen. Wenn die M. ruhig fliefst, wird der Tiegel aus dem Feuer genommen, der erschmolzene silberhaltige Bleikönig von der Schlacke befreit u. abgetrieben. (Z. f. angew. Ch. **15**. 32—33. 14/1. Chem. Lab. der Société an. métallurgique de Prayon.) WOY.

A. Rössing, *Löslichkeit von Schwefelkupfer in Schwefelalkalien, Trennung von Kupfer, Blei, Antimon und Zinn in Legierungen.* Vf. weist nach, dafs Schwefelkupfer zwar im Einfach-Schwefelnatrium oder Schwefelkalium unl. ist, dagegen in Alkalipolysulfid sich sehr erheblich l. So kann unter Umständen bei der Schwefelleberschmelze, z. B. bei Anwendung nur von k. W. und unter Durchleiten von Wasserstoff durch die Lsg. u. das Lösungsgefäfs fast alles Schwefelkupfer in Lsg. erhalten werden. Es bildet sich sulfokupfersaures Natrium, $Na_3Cu_3S_7$ (Z. anorg. Ch. **25**. 407; C. **1901**. I. 89), das sich auf Zusatz von Mineralsäure als Cu_2S_2 ausscheidet. Aus diesen Verss. folgt also die zwingende Notwendigkeit, zur Trennung von Metallen der H_2S-Gruppe bei Ggw. von Kupfer und Abwesenheit von Quecksilber niemals ein anderes als farbloses Schwefelnatrium anzuwenden. Bei Ggw. von Zinn ist für eine genügende Oxydation oder Chlorierung des Zinns Sorge zu tragen, sei es nun, dafs man die Schwefelmetalle und Legierungen mit Salpetersäure zur Trockne abdampft oder eine Lsg. derselben in Salzsäure unter Zufügung von Kaliumchlorat, oder eine solche in Königsw. herstellt.

Bei Behandlung von Blei-Kupfer-Zinn-Antimonlegierungen (Weifsmetalle) mit Salpetersäure enthalten die unl. Oxyde stets Cu und Pb. Vf. dampft die Salpetersäure ab, verrührt mit etwas verd. NaOH und erwärmt gelinde mit farblosem Schwefelnatrium. Das Filtrat ist blei- und kupferfrei. Schneller führt folgender Gang zum Ziel: 2 g nur grob zerkleinerter Legierung werden in möglichst wenig Königsw. gel., die Lsg. wird zur Sicherheit noch mit wenig Kaliumchlorat erwärmt, mit W. unter Zusatz von etwas Weinsäure verd., mit Natronlauge schwach alkal. gemacht und mit farblosem Schwefelnatrium in möglichst geringem Überschufs versetzt. Nach kurzem Erwärmen und Absetzen wird filtriert, ohne den Nd. auf das Filter zu bringen, der Rückstand mit h., wenig Schwefelnatrium enthaltendem W. gewaschen, in verd. h. Salpetersäure gel. und die Lsg. zur Trennung von Blei u. Kupfer in bekannter Weise weiter behandelt. Die vom Schwefelblei und Schwefelkupfer abfiltrierte Lsg. ist in vorzüglichster Weise zur Elektrolyse geeignet.

Zur Trennung von Zinn und Antimon ist die ROSE-HAMPE'sche Methode zu umständlich. Die Methode von CARNOT (Z. anal. Ch. **27**. 650) ist unsicher, desgleichen die Abänderungen ANDREWS (Journ. Americ. Chem. Soc. **17**. 869; C. **96**. I. 69). Sichere Resultate erzielt man mit der CLARKE'schen Methode (Z. anal. Ch.

9. 487). Man entfärbt obige Lsg. der Sulfosalze zweckmäßig zunächst mit H_2O_2 in gelinder Wärme, neutralisiert annähernd mit Salzsäure und setzt dann zu der erwärmten Fl. eine h. Lsg. von 25—30 g Oxalsäure. Dann leitet man in der Siedehitze etwa $^1/_2$ Stunde lang H_2S ein, entfernt die Flamme, ohne das Einleiten des Gases zu unterbrechen, und filtriert nach 5—10 Minuten noch h., den in großen Flocken sich absetzenden Nd. ab. Nach dem Auswaschen mit h. W. l. man denselben auf dem Filter wiederum in möglichst wenig Schwefelnatrium oder Schwefelammon, zieht das Filter mehrmals mit h. W. aus, neutralisiert, versetzt mit einer h. Lsg. von 15—20 g Oxalsäure und leitet nochmals in der beschriebenen Weise etwa 15 Minuten lang H_2S ein, um die bei der ersten Fällung mit dem Antimon ausgefällten kleinen Zinnmengen völlig in Lsg. zu halten. Die vereinigten, das Zinn enthaltenden Filtrate werden warm mit Ammoniak übersättigt und mit nicht zu wenig Schwefelammon versetzt, das Zinn wird aus dieser Lsg. durch Essigsäure als Sulfid gefällt und in bekannter Weise als SnO_2 zur Wägung gebracht. Bei zinnreichen Legierungen nimmt man nur einen aliquoten Teil des antimonfreien Filtrats zur Fällung.

Das Antimon bestimmt Vf. als Tetroxyd, sich auf die Versa. von Brunck (Z. anorg. Ch. **34**. 171; C. **95**. II. 321) stützend. Der durch Behandlung der Antimonzinnlsg. mit H_2S in der Hitze gefällte Antimonnd. wird nach sorgfältigster Auswaschung mit h. W. zunächst zur Entfernung freien Schwefels mit A., sodann mit einem Gemisch von A. und CS_2, endlich mit reinem A. und Ä. ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet. Man l. den Nd. vom Filter los, l. den geringen anhaftenden Rest in wenig k. Schwefelammon, verdampft diese Lsg. in einem gewogenen Porzellantiegel, glüht den Rückstand, bringt die Hauptmenge des N. hinzu, oxydiert mit rauchender Salpetersäure, verdampft, zuerst mit aufgelegtem Uhrglas, auf dem Wasserbade und wiederholt, wenn sich noch freier, nicht oxydierter Schwefel zeigen sollte, diese Operation so lange, bis sich solcher nicht mehr bemerkbar macht. Die Entfernung des Schwefels ist absolut notwendig, weil sonst sehr beträchtliche Antimonverluste erfolgen. Man erhitzt im offenen Tiegel, welcher in einen kreisenden Ausschnitt einer Asbestplatte eingehängt wird, erst vorsichtig zur Verjagung der entstandenen Schwefelsäure, steigert allmählich die Temperatur und glüht zum Schluß auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz. (Z. anal. Ch. **41**. 1—11. Januar. Lab. v. Dr. R. Fröhling und Dr. J. Schulz. Braunschweig.) Woy.

Oefele, *Lösung und quantitative Bestimmung koagulierter Eiweißkörper durch Thiosinamin.* Vf. hat gefunden, daß Thiosinamin koaguliertes Eiweiß in Lsg. bringt, und benutzt diese Rk., um in den Fäses vorhandenes koaguliertes Eiweiß zu isolieren. Ein aliquoter, gewogener Teil der Fäses wird mit Sand, Thiosinamin und etwas W. zum Brei angerührt und auf dem Wasserbade digeriert. Dann wird die M. auf dem Filter durch Aufguß siedenden W. erschöpft. Im Filtrat befinden sich die Eiweißse, das Thiosinamin und eine Anzahl Stoffe, welche in A. l. sind. Im Filtrat werden nun mit Pikrinsäure die Eiweißse gefällt, oder noch besser wird das Filtrat sehr weit eingeengt durch Abdampfen und dann wiederholt mit absol. A. vermengt u. abfiltriert oder dekantiert. Der jedesmal zurückbleibende Nd. enthält in zunehmender Reinheit die gesuchten koagulierten verdaulichen, aber verschleuderten Eiweißse der Fäzes. Frei von koagulierten Eiweißkörpern ergaben sich die Fäzes nie, sowohl ein allzu niedriger, als auch ein allzu hoher Gehalt an denselben ist pathologisch. 4—8% koagulierte, durch Thiosinamin gel. Eiweiß können als normal gelten. (Pharm. Centr.-H. **43**. 1—4. 2/1. Bad Neuenahr, Rheinpreußen.) Woy.

Thomas Osborne, *Bestimmung des Schwefels in den Proteïnkörpern.* Vf. bestimmt den Totalschwefelgehalt nach Oxydation von 1—2 g des Proteïns mit hydra-

tisiertem Na_2O_2, den lose gebundenen Schwefel nach der SCHULZE'schen Methode oder nach der Druckmethode. Bei letzterer wurden 1—5 g des Proteïns in einem Nickeltiegel mit 50 ccm einer 50%ig. Sodalsg., die etwas essigsaures Blei enthält, gut durchgemischt, die Mischung in einem Autoklaven 2—7 Stunden lang bei Temperaturen von 135—165° erhitzt, wobei eine Oxydation dadurch verhütet wird, daſs man den Luftsauerstoff im Autoklaven durch Natriumpyrogallat absorbieren läſst. Das so beim Erhitzen gebildete Bleisulfid wurde abfiltriert, mit W. gewaschen, mit getrockneter Soda und Na_2O_2 geschmolzen und der Schwefel direkt aus der angesäuerten Lsg. der Schmelze als Bariumsulfat gefällt.

Für Edestin wurde 0,884% Gesamtschwefel u. 0,346% lose gebundener Schwefel ermittelt. Es werden die Gehalte einer Reihe von Eiweiſskörpern mitgeteilt u. die Molekulargewichte derselben berechnet. (Z. anal. Ch. **41**. 25—35. Januar.) WOY.

Felix Kaufler, *Zur Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen.* Die Methoxylbestimmung von ZEISEL giebt bei schwefelhaltigen Verbb. sehr ungenaue Resultate. Sie läſst sich jedoch auf solche S-haltige Stoffe erfolgreich übertragen, welche durch Lauge verseifbare Methoxylgruppen enthalten, also auf Carbonsäure- u. Sulfosäureester, wenn man die Verseifung des Esters u. B. von CH_3J in getrennten Gefäſsen vornimmt. Der Apparat besteht aus einem zur Verseifung dienenden Fraktionskölbchen, welches mit einem, ausgeglühte, mit $CuSO_4$ getränkte Bimssteinstücke enthaltenden U-Rohr verbunden ist (zum Trocknen des entwässerten wasserhaltigen CH_3OH). An letzteres schlieſst sich ein WINKLER'scher Absorptionsapp. und weiter der ZEISEL'sche App. an. Behufs Ausführung einer Bestimmung saugt man durch den App. trockene, säurefreie Luft (nicht CO_2) und verseift die mittels Wägeröhrchen eingeführte Substanz mit sd. KOH (D. 1,27, 3—6 ccm), während gleichzeitig das U-Rohr auf 80—90° erwärmt u. die HJ (D. 1,7) im WINKLER-App. durch Eis u. NaCl gekühlt wird. Ist der Inhalt im Verseifungskölbchen dickflüssig geworden, so läſst man unter fortwährendem Durchleiten von Luft erkalten, füllt wieder etwas Kalilauge nach und verseift noch einmal wie oben. Dann wird die Kältemischung entfernt, noch $^1/_2$ Stde. Luft durchgesaugt u. weiter durch Erhitzen der HJ, welche nun allen gebildeten CH_3OH aufgenommen hat, die ZEISEL'sche Bestimmung (B. von CH_3J etc.) in bekannter Weise unter Luftdurchsaugen zu Ende geführt. (Monatshefte f. Chemie **22**. 1105—8. 15/1. 1902. [20/6. 1901.*] Wien. I. chem. Univ.-Lab.) v. SODEN.

Bericht *des Subkomitees zur Aufstellung einheitlicher Methoden bei der Analyse von Materialien für die Portlandcementindustrie.* Die „New-York Section of the Society of Chemical Industry" hat eine Kommission gewählt, deren Thätigkeit die Einführung einheitlicher Methoden bei technischen Analysen fördern soll. Ein aus den Herren CLIFFORD RICHARDSON, S. B. NEWBERRY, H. A. SCHAFFER bestehendes Subkomitee hat den Gegenstand in bezug auf die Unters. der Materialien für die Portlandcementindustrie bearbeitet. Auf die Aufforderung dieses Komitees hin sind bestimmte Proben von roher Cementmischung und fertigem Portlandcement von 18 meistenteils in der Cementindustrie beschäftigten Chemikern analysiert worden. Die Resultate sind von W. T. HILLEBRAND (U. S. Geological Survey, Washington) zusammengestellt und die von den einzelnen Chemikern angewandten Methoden einer kritischen Betrachtung unterzogen worden. Auf Grund der Anregungen HILLEBRAND's schlägt der Vorsitzende des Komitees eine bestimmte Methode für die Analyse von Kalkstein, Rohmischung u. Portlandcement vor. Betreffs der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 12—30. 15/1. 1902. [20/12. 1901.] New-York.) ALEXANDER.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12g. Nr. 127846 vom 24/10. 99. [3/2. 1902].

Hermann Neuendorf, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von druckfesten und widerstandsfähigen Trägern für katalytische Substanzen.* Um aus den *Sulfaten der Erdalkalien* bestehende Träger für *katalytische Substanzen* (z. B. *Platin*) herzustellen, werden Salze des Bariums, Strontiums oder Calciums (aufser den Sulfaten), z. B. Chlorbarium in fester Form, z B. als poröse Salzkrusten, wie sie beim Eindampfen wss. Lsgg. bis zur Trockene erhalten werden, mit Platinchlorid getränkt, getrocknet und bei hoher Temperatur der Einw. von schwefliger S., Luft und Wasserdampf, bezw. Schwefelsäuredämpfen ausgesetzt. Wie die Chloride lassen sich die organischen Verbb. der alkal. Erden, z. B. die essigsauren, sulfosauren und *Caseïnverbb.* verwenden; auch sie geben sehr poröse, feste Gerippe, worin der neue technische Effekt des Verf. besteht, da auf diese Weise widerstandsfähige und doch sehr wirksame *Kontaktsubstanzen* erhalten werden.

Kl. 12i. Nr. 127985 vom 22/7. 99. [5/2. 1902].

Albert Friedländer, Zaborze, O.-S., *Verfahren zur Darstellung und Konzentration von Schwefelsäure.* Wss. Schwefelsäurelsgg., bezw. W. wird unter Anwendung von Diaphragmen derart elektrolysiert, dafs gleichzeitig schweflige S. in die Anodenzellen zugeleitet wird, welche von den kathodischen Zellen durch poröse Zwischenwände derart getrennt sind, dafs jede Kommunikation ihres gasförmigen Inhaltes unter einander durch völlige Abdichtung verhindert ist, wobei der Zelleninhalt unter beliebigem Druck gehalten und die Reaktionswärme durch innere oder äufsere Kühlung beseitigt werden kann.

Der Prozefs verläuft dabei wie folgt: In den Kathodenzellen befindet sich sogleich oder kurze Zeit nach Beginn der Elektrolyse Schwefelsäure. Gemäfs der Gleichung: $H_2SO_4 = H_2 + SO_4$ wird diese Schwefelsäure durch den Strom gespalten. Der entwickelte Wasserstoff wird abgeleitet und zu beliebiger Verwendung aufgefangen. Die SO_4-Ionen wandern durch die Diaphragmen zur Anode, woselbst von Anfang an u. dauernd Zuleitung schwefliger S. stattfindet. Hierbei findet Umsetzung nach folgender Gleichung statt: $SO_4 + SO_2 = 2SO_3$. Es findet also im Anodenraume eine doppelte Konzentration an Schwefelsäure statt. Da die schweflige Säure vom Kathodenraum vollständig getrennt bleibt, so bleiben die Flüssigkeiten vollständig klar, und es wird keine Spur von Schwefel, wie bei früheren elektrolytischen Verf. der Darst. von Schwefelsäure aus schwefliger S., abgeschieden.

Kl. 12i. Nr. 128418 vom 7/2. 1901. [3/2. 1902].

George François Joubert, Paris, *Verfahren zur Darstellung der Erdalkalisuperoxydhydrate.* Die Darst. der *Erdalkalisuperoxydhydrate* geschieht in der Weise, dafs man eine *Natriumsuperoxydhydratlsg.*, welche man z. B. durch Auflösen von Natriumsuperoxydhydrat (Patent 120136, vgl. C. **1901**. I. 1078) oder von *Natriumsuperoxyd* des Handels in k. W. erhält, unter Umrühren in eine Bariumsulfidlösung eingiefst, wobei sich das *Bariumsuperoxydhydrat* in feinen, perlmutterglänzenden Schuppen ausscheidet, so dafs auf diese Weise ein sehr reines und 95%iges Prod. erhalten wird.

Kl. 12k. Nr. 128360 vom 19/9. 1900. [7/2. 1902].

Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grünberg, Akt.-Ges., Staßfurt, *Verfahren zur Gewinnung von gereinigtem, geschmolzenem Cyanid.* Das Roh-

cyanid wird in festen Stücken oder als Krystallpulver in einen hohen Tiegel eingefüllt, welcher durch ein mit einer Filterschicht versehenes Sieb, Netz oder dergl. in eine obere hohe und eine untere niedrige Abteilung geteilt ist, worauf der Tiegel durch Feuer erhitzt wird, so daſs die über dem Filter befindliche Schicht des die obere Abteilung ganz ausfüllenden Cyanids schmilzt und das geschmolzene Cyanid unter Zurücklassung seiner Verunreinigungen ununterbrochen durch das Filter abfließt; hierbei sorgt man durch stetiges Nachfüllen von Rohcyanidstücken oder Krystallpulver dafür, daſs das schmelzende Cyanid durch darüberlagerndes ungeschmolzenes Cyanid vor unmittelbarer Berührung mit der äuſseren Luft geschützt ist. Hierdurch unterscheidet sich das Verf. vorteilhaft von dem nach Patent 87724 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 722 u. C. **96**. II. 816), wonach man das geschmolzene Rohprod. über die Schmelztemperatur erhitzte, und dann jede einzelne Charge mit Hilfe von Preſsluft und einer Presse abpreſste, wobei die auf dem Siebboden des Tiegels liegenden Verunreinigungen selbst als Filter dienten.

Kl. 12m. Nr. 128194 vom 1/7. 1900. [3/2. 1902].

Francis Mudie Spence, David Dick Spence, Arthur Sheaver und **Thomas John Ireland Craig**, Manchester (Engl.), *Verfahren zur Herstellung von Alkalibichromat.* Die bei dem üblichen Aufschluſs von Chromerzen mit Kalk und Soda oder Pottasche erhaltene Schmelze, welche Kalium- (oder Natrium-)chromat u. Calciumchromat in gleichem oder beinahe gleichem, molekularem Verhältnis enthält, wird mit Kohlensäure u. Ammoniak so lange behandelt, bis alle durch den Prozeſs entziehbare Chromsäure in Lsg. übergegangen und das Calcium als Carbonat niedergeschlagen ist, worauf die ungelösten und niedergeschlagenen Substanzen aus der Lsg. entfernt werden und die Lsg. selbst, um das Ammoniak aus dem Ammoniumchromat auszutreiben, gekocht wird, wodurch man schlieſslich eine Lsg. von Natrium- (oder Kalium-)bichromat erhält, welche dann eingedampft wird

Enthält die Schmelze Magnesia, so wird die Behandlung mit Kohlensäure und Ammoniak an dem Punkte eingestellt, wenn Magnesia anfängt in Lsg., zu gehen, worauf die nicht gelösten und niedergeschlagenen Substanzen aus der Lsg. entfernt werden, und die Lsg. mit Kohlensäure und Ammoniak weiter behandelt wird, bis das Calcium des Calciumchromats, welches durch die erste Behandlung nicht niedergeschlagen worden ist, als Carbonat niedergeschlagen ist, worauf dieser Niederschlag von der Lsg. entfernt und diese gekocht und weiter behandelt wird, wie vorstehend.

Kl. 12p. Nr. 128376 vom 16/3. 1901. [7/2. 1902].

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung in Wasser löslicher Silberparanukleïnverbindungen.* Beim Vermischen stark alkal. *Paranukleïn*lsgg. mit Silbernitratlsgg. entstehen schmutzig bräunliche Fll., aus welchen eine Silberverb. durch Neutralisieren mit Essigsäure oder Salpetersäure als weiſser Nd. ausgefällt werden kann. Diese Ndd. können bis zu 60% Silber enthalten, sind in W. unl., lösen sich dagegen in warmer Natronlauge. Die alkal. Lsgg. solcher hochprozentigen Silberverbb. können aber nicht ohne Zers. eingedampft werden; es findet vielmehr beim Eindampfen eine teilweise Zers. und Reduktion zu metallischem Silber statt. Aus dem Verdampfungsrückstand kann man dagegen mit W. eine Silberverb. auslaugen, die ohne weitere Zers. eingedampft werden kann, die aber weniger Silber als das ursprüngliche Prod., nämlich ca. 30—32% Silber, enthält. Dieses Prod. stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches in W. ll. ist und das Silber in einer so festen Bindung enthält, daſs dasselbe weder durch Kochsalz, noch durch Eiweiſs gefällt werden kann.

Setzt man zu der alkal. Paranukleïnlsg. von vornherein nur so viel Silbernitratlsg., daſs der nach dem Neutralisieren mit Essigsäure entstehende Nd. höchstens 30—32% Silber enthält, so kann man denselben in Natronlauge lösen und nachher ohne Zers. zur Trockne eindampfen.

Kl. 12q. Nr. 128845 vom 17/7. 1900. [6/2. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur direkten Überführung von Nitroanthrachinonderivaten in Bromamidoanthrachinonderivate.* *Bromamidoanthrachinone* werden nach dem vorliegenden Verf. direkt aus den entsprechenden *Nitroanthrachinonen* durch Erhitzen der letzteren entweder mit *Bromwasserstoff* mit oder ohne Zusatz von *Brom*, oder mit Bromwasserstoff liefernden Agenzien, z. B. Eg. und Brom, erhalten. So liefert *Mononitroanthrachinon Dibrommonoamidoanthrachinon*, braunrotes Pulver, unl. in W., Lsg. in konz. Schwefelsäure bräunlichgelb, + Borsäure, kalt: orangerote; warm (100°): kirschrot mit w. Fluoreszenz; Lsg. in A., Eg.: orange; in Xylol, Nitrobenzol, Anilin, kalt: orangerot; in h. Anilin: braun, nach dreistündigem Kochen blauviolett. Ähnliche Eigenschaften zeigt das aus dem *1,8-Dinitroanthrachinon* erhaltene *Tetrabrom-1,8-diamidoanthrachinon.* Die aus *β-Nitroanthrachinonmonosulfosäure* erhaltene *Dibrommonoamidoanthrachinonsulfosäure* ist ein ziegelrotes Pulver, Lsg. in W. orange, in konz Schwefelsäure hellgelb, + Borsäure, kalt: orange; warm: kirschrot, mit prächtiger safraninroter Fluoreszenz; Lsg. in A. und in Eg.: weingelb. In Xylol unl., swl. (orange) in Nitrobenzol, fast vollständig unl. in Anilin kalt; warm: Lsg. braunrot, beim Erhitzen violettrot.

Kl. 12r. Nr. 127668 vom 20/7. 1900. [1/2. 1902].

Rolof Jürgensen u. **August Bauschlicher**, Prag, *Verfahren zur Gewinnung von konzentrierter reiner Essigsäure.* Zur Abscheidung der *empyreumatischen Stoffe*, welche der Hauptsache nach aus den höher siedenden Homologen, wie *Buttersäure*, *Propionsäure*, *Capronsäure* etc. bestehen, aus den bei der Zers. von rohen holzessigsauren Salzen mit Mineralsäuren entstehenden *Essigsäure*dämpfen wird das Dampfgemisch durch einen gekühlten Abscheider, dessen kühlende Mantelfläche gerade so dimensioniert ist, daſs dieselbe eine für die Verdichtung der empyreumatischen Stoffe gerade hinreichende Kühlung bewirkt, hindurchgesaugt, u. zwar langsam zu Anfang und in der Mitte des Destillationsprozesses, wo ein starker, rascher Dampfstrom mit viel Essigsäure und wenige Empyreuma, und schneller gegen Ende des Prozesses, wo ein schwacher Dampfstrom mit weniger Essigsäure u. viel Empyreuma in der Zeiteinheit übergeht, so daſs das Prod. aus der Menge u. der Geschwindigkeit, mit welcher die Dämpfe den Abscheider passieren, nahezu unverändert bleibt, so daſs stets die gleiche Dampfmenge bei konstanter Kühlfläche der fraktionierenden Wirkung der letzteren in der Zeiteinheit unterliegt. Hierbei zeigt ein Kontrollapp. genau die Stärke der jeweiligen Absaugung an. Die auf diese Weise beim Durchgang durch diesen Abscheider vom Empyreuma befreiten Dämpfe treten in einen auf ca. 80—95° gehaltenen Kühler, in welchem nur eine Verdichtung konz. Essigsäure stattfindet, welche kontinuierlich in einen kleinen Destillationsapp. eintritt, aus dem sie unter geringer Wärmezufuhr neuerdings kontinuierlich in Dampfform abgesaugt wird, um in analoger Weise wiederholt der *differentiellen Fraktionierung* unterworfen zu werden und schlieſslich, als Endprod. des Zersetzungsprozesses, als wasserhelle Essigsäure von 85—95% Monohydrat in der Vorlage zu erscheinen. Die bei diesen differentiellen Fraktionierungen nicht kondensierten Dämpfe, welche sämtliche Verunreinigungen enthalten, werden in einem Kühler verdichtet und liefern eine S. von 40—50% Monohydrat.

Kl. 22b. Nr. 127458 vom 3/7. 1900. [6/2. 1902].

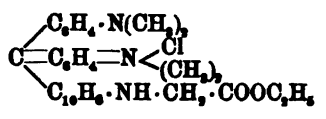
(Zus.-Pat. zu Nr. 107730 vom 21/10. 98.;
vergl. früheres Zus.-Pat. 126803 s. S. 86 u. vergl. S. 152 u. 338.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe.* In Form ihrer Sulfosäuren ungebeizte Wolle grün färbende wertvolle Farbstoffe werden erhalten, wenn man in dem Verf. des Hauptpatents an Stelle der dort genannten Halogenanthrachinone hier das *1,5-Dihalogen-α-dinitroanthrachinon* (erhältlich z. B. durch Nitrieren des *1,5-Dichlor-*,

bezw. *Dibromanthrachinons*) mit aromatischen Aminen kondensiert, wobei sowohl die Nitrogruppen, als auch die Halogenatome durch den Alphylaminrest ersetzt werden. Durch Ersatz der Alphylidogruppen durch Hydroxyl in diesen Farbstoffen ergiebt sich das *1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon*, woraus sich die Konstitution des angewendeten Dihalogendinitroanthrachinons ergiebt. Das aus *1,5-Dichlor-4,8-dinitroanthrachinon* u. *p-Toluidin* erhaltene *1,4,5,8-Tetra-p-toluidoanthrachinon* bildet aus Pyridin dunkle Krystalle, Lsg. in Anilin grün; in Chlf. bläulichgrün; in kons. Schwefelsäure grün; in warmer violett. Ähnliche Eigenschaften zeigen die analogerweise erhaltenen *1,4,5,8-Tetraanilido-*, bezw. *-Tetra-m-xylidoanthrachinon.*

Kl. 22b. Nr. 128176 vom 2/4. 1901. [3/2. 1902].

David Maron, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung eines blauen Diphenylnaphtylmethanfarbstoffs.* Ein dem *Viktoriablau* u. dem *Neuviktoriablau* (Pat. 27 789, s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. R. 339), welche Farbstoffe bekanntlich Kondensationsprod. des *Phenyl-*, bezw. *Äthyl-α-naphtylamins* mit dem sog. MICHLER'schen *Keton (Tetramethyldiamidobenzophenon)* sind, analog zusammengesetzter Farbstoff, welcher tannierte Baumwolle, Wolle und Seide blau anfärbt, aber viel ausgiebiger als jene ist, wird erhalten, wenn man das MICHLER'sche Keton mit dem *α-Naphtylglycinester*, $C_{10}H_7N<^{H}_{CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2290), mittels Phosphoroxychlorid kondensiert, während das Kondensationsprod. aus *α-Naphtylamin* und MICHLER'schem Keton, welches auch durch Verseifen des neuen Farbstoffs erhalten wird, für die Farbentechnik kein Interesse bietet. Der neue Farbstoff (siehe nebenstehende Formel) bildet glänzende Nädelchen, l. in h. W., wl. in k. W., ll. in Essigsäure u. A., mit tiefblauer Farbe. Zusatz von salpetriger S. zu einer wss. Lsg. ergiebt einen grünen Nd. *(Nitrosaminbildung).* Beim Übergiefsen des Farbstoffs mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat löst er sich mit blauer Farbe, worauf die Lsg. grün wird; Erwärmen beschleunigt die Acetylierung.



Kl. 22b. Nr. 128196 vom 24/12. 99. [3/2. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung halogensubstituierter Diamidoanthrachinonsulfosäuren.* Das Verf. des Pat. 114 840 (vgl. C. **1900**. II. 1092) wird dahin abgeändert, dafs die Einw. des Halogens auf die Diamidoanthrachinondisulfosäuren nicht bis zur Abspaltung oder nur bis zur teilweisen Abspaltung der Sulfogruppen getrieben wird. Zu diesem Zweck werden z. B. *1,5-*, *1,8-* oder die *rohe Diamidoanthrachinondisulfosäure* bei Abwesenheit von W., z. B. in der Sulfosäureschmelze selbst, mit Halogen behandelt, bezw. das Halogen wird in Gas- oder Dampfform auf die trockenen Salze der Sulfosäuren einwirken gelassen, oder aber 1,8- oder rohe Diamidoanthrachinondisulfosäure wird in wss. Lsg. nur insoweit mit Halogen behandelt, als noch keine, oder keine bemerkenswerte Abscheidung der in der Patentschrift 114 840 beschriebenen nicht sulfierten Halogenderivate erfolgt.

Von dem Verf. des Pat. 126 393 (s. S. 85) unterscheidet sich das neue Verf. sowohl durch die Verschiedenheit der zur Anwendung kommenden Ausgangsmaterialien, als auch durch die Art und Weise der Einw. des Halogens und dessen zur Anwendung gelangende Mengen. Demzufolge sind auch die Halogenprodd. der beiden Verff. verschieden.

Die neuen *Halogen(Brom-, Chlor-)diamidoanthrachinonsulfosäuren* eignen sich in verschiedener Hinsicht zur Darst. neuer wertvoller Farbstoffe und sollen für diesen Zweck Verwendung finden; sie sind jedoch an und für sich schon Farbstoffe, welche

ungebeizte Wolle in roten u. violetten, chromgebeizte Wolle in rot- bis blauvioletten Tönen anfärben.

Kl. 22a. Nr. 128088 vom 24/5. 1901. [7/2. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines grünen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs aus p-Nitranilin.* Ein von dem in der Schwefelschwefelalkalischmelze aus *p-Phenylendiamin* (Pat. 85 330, vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 318; C. **96**. I. 1288) erhaltenen durchaus verschiedener Schwefelfarbstoff wird wider Erwarten aus *p-Nitranilin* nach dem gleichen Verf. erhalten. Beide fixieren sich zunächst mit dunkelgrüner Farbe auf Baumwolle. Während aber das aus p-Phenylendiamin erhaltene Prod. durch Luft oder andere Oxydationsmittel auf der Faser zu Schwarz und Blauschwarz oxydiert wird, bleibt der nach vorliegendem Verf. dargestellte Farbstoff bei Nachbehandlung mit Bichromat wie auch mit Kupfersulfat grün und wird überhaupt nur wenig nachgedunkelt. Außerdem sind die Färbungen hervorragend wasch- und lichtecht.

Kl. 22a. Nr. 128361 vom 18/2. 99. [4/2. 1902].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von schwarzen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen.* Die neuen Schwefelfarbstoffe werden erhalten durch Zusammenschmelzen von *p-Amidophenol* oder *Amido-o-kresol* ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) mit *Acetylverbindungen* insbesondere *Acetanilid*, *Acet-o-* und *-p-toluidid*, *Acet-m-xylidid*, *Acet-ψ-cumidid*, *Acet-α-* u. *-β-naphtylamid*, *p-Amidoacetanilid*, *p-Oxyacetanilid*, *p-Nitroacetanilid* u. *p-Amidoacet-o-toluidid*, u. Schwefel bei Temperaturen über 200°, wobei unter Schwefelwasserstoff- und Ammoniakentwickelung die Farbstoffbildung vor sich geht.

Kl. 48a. Nr. 128319 vom 15/2. 99. [3/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 127464 vom 15/2. 99.; vgl. I. Zus.-Pat. Nr. 128318, s. S. 448.)

Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Kupfer-, Zink-, Messing-, Bronzeniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten.* Das Verf. des Hauptpat. wird angeführt unter Verwendung eines Bades, welches neben dem oder den zu zersetzenden Metallsalzen die gerade zur Reinerhaltung des Kontaktes erforderliche Menge eines *Cyanalkalis*, ferner Alkali und erforderlichenfalls einen geringen Anteil an *Alkaliphosphat* oder *Pyrophosphat* enthält.

Kl. 89f. Nr. 128463 vom 4/5. 1901. [7/2. 1902].

Albin Kaczorowski, Zbiersk (Russ. Polen), *Verfahren zum Decken von Zuckerbroden mittels der Zentrifuge.* Die Brode werden nicht wie bisher beim *Decken in der Zentrifuge* radial, sondern tangential, u. zwar in der Richtung der Tangente, in welcher sich die Deckkläre unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft nach außen bewegen wird, in der Zentrifuge angeordnet, wodurch der Vorteil erreicht wird, daß die Deckkläre auf beiden Seiten der Zuckerbrode mit annähernd gleicher Geschwindigkeit vordringt, und somit eine durchaus gleichmäßige Verteilung der Deckkläre erreicht wird, was bei dem alten Verf. nicht erreicht werden kann, da die Deckkläre auf der einen Seite der Brode schneller vordringen wird wie auf der anderen.

Schluß der Redaktion: den 3. Februar 1902.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 Seiten gross-4, mit 4 Tafeln in Kupferstich und 21 Textfiguren.

Preis 10 Mark.

Der Verfasser bietet in diesem Werke eine historische Darstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen, und giebt dann eine eingehende Beschreibung von Berthelot's calorimetrischer Bombe und deren Anwendung. Den Schluss macht eine ausführliche Darlegung der bis jetzt zur Anwendung gebrachten Systeme des Eiscalorimeters.

Früher erschien in unserem Verlage:

W. Marckwald.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen,

welche bisher erkannt worden sind.

55 Seiten in-8. 1887. Preis 2 Mark.

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen CpHqOr

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl p + q + r.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

In dem vorliegenden Werke handelt es sich um ein neues Attribut der chemischen Elemente und Verbindungen, das vom Verfasser Densitätszahl genannt wird. Die gefundenen neuen Resultate liegen zwar ausserhalb des augenblicklich eingeschlagenen Weges der Wissenschaft, dürften sich aber für die physikalische Chemie von hoher Bedeutung erweisen.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques Cp Hq Or

et des Nombres de Densité des Eléments.

1888. 88 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.

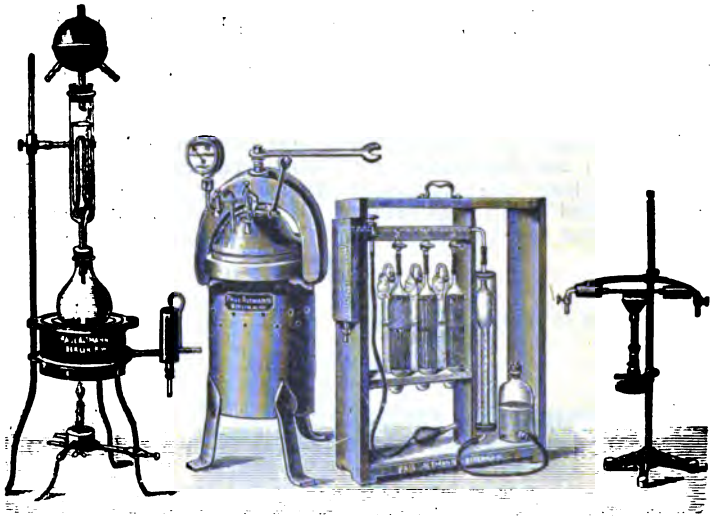
1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

Paul Altmann

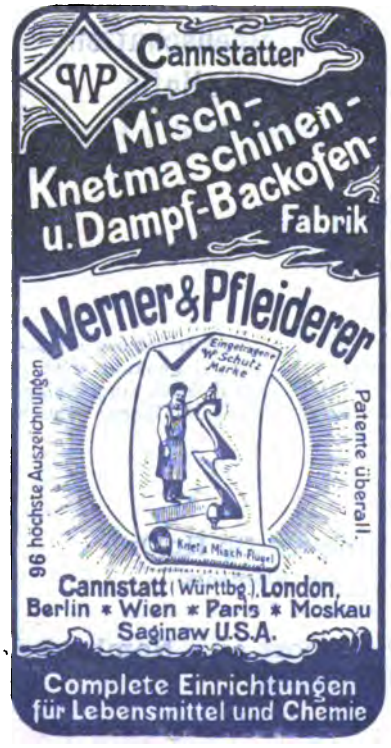
Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.



R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Wer liefert **feinst gepulvertes Caragheenmoos** in grossen Quantitäten. Preis, Muster und Lieferfristen erbeten unter **A. B. 110** an **Haasenstein & Vogler, A.-G., Hamburg.**

Die Inhaber des D. R.-P. 103218 Lebrun & Cornaille in Paris betreffend:

„Acetylenentwickler mit um eine horizontale Achse drehbarem Carbidbehälter"

wünschen mit Interessenten behufs Ausbeutung der Erfindung in Verbindung zu treten. Gefl. Anfragen vermittelt das Patentanwalts-Bureau von C. Kesseler, Dorotheenstr. 32, Berlin NW. 7.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: F. Schneider, Berlin.

Nr. 9.
S. 509—552.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Hille in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. A. Kühn, Praktische Winke zur Beurteilung von Thermometern etc. 509. — A. W. C. Menzies, Empfindlichkeit eines Thermoregulators 509. — C. Schwalbe, Eismühle 509. — H. Rabe, Vergleichsmanometer 510.

Allgemeine und physikalische Chemie. E. Rutherford und F. Soddy, Eine Unters. der durch Thoriumverbb. hervorgebrachten radioaktiven Ausstrahlung 511. — H. Wislicenus, Neue Apparate für Laboratorium und Vortrag 513. — Desiderius Pekár, Molekulare Oberflächenenergie der Lösungen 513. — Frank Austin Lidbury, Schmelzen dissociierender Verbb. 514. — P. und S. Curie, Radioaktive Körper 514. — Georges Charpy und Louis Grenet, Chemisches Gleichgewicht des Systems Eisen — Kohlenstoff 515. — Ph. A. Guye u. Ed. Mallet, Kritische Konstanten etc. 516. — A. Smits, Über den Verlauf des Faktors i bei mässig verdünnten wässerigen Lösungen als Funktion der Konzentration 516. — P. D. Zacharias, Über den Zustand etc. der Kolloide 518. — F. A. H. Schreinemakers, Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol I. 518. — Berthelot, Chemische Gleichgewichte. Neue Unterss. über die Neutralisation der Phosphorsäure 518; Reaktionen von zwei Basen, welche gleichzeitig mit Phosphorsäure gemischt werden 518; Bildung der unlöslichen Phosphate durch doppelte Umsetzungen: Zweibasisches Natriumphosphat und Silbernitrat 518; Phosphorsäure und Erdalkalichloride 518; Ammoniumphosphate und Chlorbarium 518; Ammoniumphosphate und Chlormagnesium 518.

Anorganische Chemie. E. Baur, Allgemeiner Bericht über Sauerstoffaktivierung 519. — de Forcrand und Fonzes-Diacon, Dampftension des Selenwasserstoffs etc. 519. — Georg W. A. Kahlbaum, Karl Roth u. Philipp Siedler, Über Metalldestillation etc. 519. — A. Mailhe, Einwirkung von Cuprihydrat auf die wässerigen Lösungen von Metallsalzen 520. — P. Lebeau, Über das Lithiumantimonid etc. 520. — G. Belloc, Über die Thermoelektrizität des Stahls etc. 520. — Camille Vincent, Tellur in amerikanischen Silberbarren 521. — W. Pfanhauser jr., Zinnschwamm und Zinnkrystall durch Elektrolyse 521. — Henri Moissan, Darstellung des Tantals im elektrischen Ofen etc. 521. — W. Louguinine und A. Schukareff, Thermische Unters. gewisser Legierungen etc. 521. — Léon Guillet, Beitrag zur Unters. der Aluminiumeisenlegierungen etc. 522.

Organische Chemie. Ch. Moureu und R. Delange, Unters. über die Acetylenkohlenwasserstoffe 522. — V. Auger, Über Glyceroarsensäure 522. — A. Hantzsch, Affinitätskonstanten einiger Nitramine etc. 522. — A. Hantzsch und Fritz E. Dollfus, Charakteristik von Pseudosäuren etc. 522. — Arminius Bau, Zur Kenntnis der Melibiose 524. — J. Matuschek, Darstellung eines wasserlöslichen Berliner Blaus 524. — Hans Hoyermann, Darstellung von Blausäure etc. 525. — F. D. Chattaway u. J. M. Wadmore, Die Konstitution der Cyanwasserstoff-, Cyan- und Cyanursäure 525. — A. Senier und T. Walsh, Die Polymerisation der Cyansäure: Cyanursäure und Cyamelid 526. — B. Dybowski und A. Hantzsch, Angebliche Isomerie der Diazothiosulfonate 526. — W. Fahrion, Zur Kenntnis des Kolophoniums 526. — E. Bandrowski u. A. Prokopeczko, Wirkung des Chlorwasserstoffs etc. 526. — A. Senier und W. Goodwin, Einwirkung von Methylenjodid etc. 527. — A. G. Perkin, Myricetin 528. — Edmund Springer, Die Perforation der Alkaloide etc. 528. — Theodor Panzer, Zur Kenntnis von der Widerstandsfähigkeit der Pflanzenalkaloide gegen Fäulnis 529. — J. Gadamer, Über Corydalisalkaloide 529. — K. S. Iwanoff, Zusammensetzung der Eiweifsstoffe etc. 531. — Oscar Loew, Zuckerbildung aus Proteïnstoffen 531. — Arnold Orgler, Entstehung von Aceton etc. 531.

Physiologische Chemie. A. G. Perkin und S. H. C. Briggs, Die Farbstoffe des grünen Ebenholzes 532. — P. Mazé, Assimilation von Milchsäure und Glycerin etc. 532. — F. Czapek, Unters. über die Stickstoffgewinnung etc. der Pflanzen 532. — Fr. Prōscher, Zur Kenntnis des Krötengiftes 533. — A. Bellocq, Albumin etc. 533. — Justus Gaule, Die Blutbildung im Luftballon 534. — Ernst Pommerrenig, Über Guanidinzersetzung im Tierkörper 534. — L. Vaudin, Über eine besondere Rolle der Kohlehydrate etc. 535. — Raphael Dubois, Über den inneren Mechanismus der Purpurbildung 535. — Theodor Panzer, Verhalten von unterphosphorigsaurem Calcium etc. 536. — Rudolf Rosemann, Erwiderung auf die Arbeit von Dr. R. O. Neumann: „Die Wirkung des Alkohols als Eiweifssparer" 536.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. du Roi und Köhler, Neues Verfahren zur Erkennung erhitzt gewesener Milch 536. — Orla Jensen, Über das Ranzigwerden der Butter 537. — Gebrüd. Donath, Frutil, ein alkoholfreies Getränk 538.

Agrikulturchemie. Otto v. Czadek, Zusammensetzung von Bodenproben etc. 539. — P. P. Dehérain und E. Demoussy, Kultur der Luzerne etc. 539. — F. Strohmer, Düngungsversuche etc. 539. — Oskar Nagel, Ricinusölkuchen 540. — Marion, Beziehungen zwischen Feuchtigkeit und Hektolitergewicht von Getreide 540.

Analytische Chemie. M. E. Pozzi-Escot, Mikrochemischer Nachweis von Magnesium 540. — Schürhoff, Natriumsilikat als Einbettungsmittel etc. 540. — G. Lunge, Zur Analyse des Schwefelkieses etc. 541. — E. Durand, Zur Stickstoffbestimmung 541. — A. Hebebrand, Zur Stickstoffbestimmung 541. — K. Farnsteiner, Zur Kenntnis der Borsäure 542. — A. Hebebrand, Einfaches Verfahren zur Bestimmung der Borsäure 542. — P. Truchot, Analyse von industriellem Kupfer 543. — W. C. Ball, Neue Farbreaktion des Hydroxylamins 543. — Henri Taffe, Nachweis von Salicylsäure etc. 544. — J. Gailhat, Anwendung der abgeänderten manganimetrischen Methode zur Bestimmung der industriellen und kommerziellen Glycerine 544. — W. Herbig, Zur Analyse des Türkischrotöles 544. — J. T. Hewitt u. T. S. Moore, Eine Modifikation von Zeisel's Methode zur Bestimmung von Methoxylgruppen 545. — M. E. Pozzi-Escot, Die Bestimmung von Äthylalkohol etc. 545. — Otto Schmatolla, Die Bestimmung des Alkohols 545. — J. Dugast, Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein 545. — A. Hebebrand, Neues Verfahren zur Bestimmung des Kartoffelmehls in Hefe 545.

Technische Chemie. A. Granger, Schmelzbarkeit der in der Thon- und Glasfabrikation verwandten Silikate etc. 546. — Ferdinand Jean, Untersuchung eines Antiseptikums für Bier 546. — Arminius Bau, Wie läfst sich mittels chemischer Unters. feststellen, ob ein Bier pasteurisiert ist? 546. — Karl Windisch, Ergebnisse der Unters. reiner Naturweine des Jahres 1900 aus den preufsischen Weinbaugebieten 546. — Paul Pollatschek, Über Kokosbutter 547. — S. Aisinman, Destillations- u. Raffinationsmethoden der Schmierölfabrikation 547. — J. M. Eder, Edinol, eine neue Entwicklersubstanz 547.

Patente 547.

Namenregister.

Aisinman, S. 547.
Auger, V. 522.
Ball, W. C. 543.
Bandrowski, E. 526.
Bau, A. 524. 546.
Baur, E. 519.
Belloc, G. 520.
Bellocq, A. 533.
Berthelot 518.
Brigge, S. H. C. 532.
Charpy, G. 515.
Chattaway, F. D. 525.
Curie, P. 514.
Curie, S. 514.
Czadek, O. v. 539.
Czapek, F. 532.
Dehérain, P. P. 539.
Delange, R. 522.
Demoussy, E. 539.
Dollfus, F. E. 522.
Donath, Gebrüd. 538.
Dubois, R. 535.
Dugast, J. 545.
Dunstan 526.
Durand, E. 541.
Dybowski, B. 526.
Eder, J. M. 547.
Fahrion, W. 526.
Farnsteiner, K. 542.
Fonzes-Diacon 519.
Forcrand, de 519.
Gadamer, J. 529.
Gailhat, J. 544.
Gaule, J. 534.
Goodwin, W. 527.
Granger, A. 546.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. Nr. 9. 26. Februar.

Apparate.

A. Kühn, *Praktische Winke zur Beurteilung von Thermometern ohne amtlichen Prüfungsschein für wissenschaftliche und technische Zwecke.* Vf. bespricht Herst. und Prüfung von Thermometern. (Chem.-Ztg. **26**. 106—7. 1/2. Lab. der Firma Dr. SIEBERT u. KÜHN. Kassel.) WOY.

A. W. C. Menzies, *Über die Empfindlichkeit eines Thermoregulators.* Vf. zeigt, in wie engen Grenzen man die Temperatur eines Bades mittels der gebräuchlichen Form des Thermoregulators konstant erhalten kann. An den Glasbehälter war das gewöhnliche U-förmige Regulierrohr, welches Hg enthält, so angeschmolzen, daſs sich alle Fl. einschlieſsenden Rohre unter dem W. des Bades befanden. Als Expansionsfl. diente Toluol. Das mantellose Bad aus emailliertem Eisen faſste 14 l u. war mit einem Rührer versehen. Letzterer wurde durch einen Motor betrieben, dessen Vibration auf den Regulator übertragen war, um die Bewegung des Quecksilbers zu unterstützen. Die Gaszufuhr zur Nebenleitung des Regulators wurde so reguliert, daſs die Notflamme allein nahezu zur Erhaltung der Temperatur ausreichte. Bei einer lichten Weite von 3,1 mm für das Rohr der äuſseren Biegung des Regulators gelang es so, die Temperatur des Bades bei 18° innerhalb eines Grenzbereichs von 0,008° konstant zu erhalten, und zwar für eine Zeit von 24 Tagen bei Anwendung unfiltrierten Leuchtgases. Bei 1,9 mm lichter Weite der äuſseren Biegung schwankte die Temperatur des Bades innerhalb eines Bereichs von noch nicht 0,0025°. Bei Anwendung enger Röhren ist es gut, das Gas zu trocknen und zu filtrieren. Die Temperaturdifferenz zwischen Bad und Raum betrug bei den Beobachtungen 6—7°, nach Wegnahme der Flamme kühlte sich das Bad in 4,5 Min. um 0,1° ab. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 10. 22/1. [16/1.*].) FAHRENHORST.

C. Schwalbe, *Eismühle.* Um Kältemischungen zu bereiten, und um Fll., z. B. Diazolsgg., direkt zu kühlen, nimmt man gewöhnlich seine Zuflucht zu gröſseren oder kleineren Eisstücken, welche von groſsen Blöcken abgespalten werden. Je feiner die Eisstückchen sind, desto sicherer ist der Erfolg. Durch die Eismühle ist es leicht, das Eis in Mehlform herzustellen. Durch Anwendung dieses Eismehls wird der oben angedeutete Zweck schnell und sicher erreicht. Die Mühle ist aus der gewöhnlichen Reibmaschine, die in allen Haushaltungen gebräuchlich ist, hervorgegangen und zweckmäſsig dahin geändert worden, daſs das erhaltene Eismehl durch einen selbstthätigen Forträumer hinausgeworfen wird.

Die Zeichnung Fig. 46 veranschaulicht die äuſserst einfache Konstruktion der Eismühle. Man zerkleinert die gröſseren Eisblöcke so weit, daſs die Stücke in den Füllschacht bequem hineinfallen; durch leisen Druck mittels des beigegebenen Holzstempels wird das Eis gegen die Siebtrommel gepreſst. Die Ränder der Siebtrommel sind aufgebogen, wodurch das Eis beim Drehen der Trommel abgeschabt wird und als Mehl in das Innere der Trommel fällt. Durch den Forträumer *a* wird das erhaltene Mehl in die Mulde *c* befördert. Hat sich hier eine genügende Menge ange-

häuft, so wird das erhaltene Mehl durch Vorziehen des Schiebers *b* zur weiteren Verwendung auf ein untergeschobenes Blech befördert. Da die Wandungen der Trommel nur aus dünnem Blech bestehen, so findet eine fast augenblickliche Durchkühlung statt, so daſs das erhaltene Mehl als trocken zu bezeichnen ist. In 5—7 Min. wird 1 kg Eis mit Leichtigkeit zu Mehl gemahlen.

Die Eismühle ist leicht auseinander zu nehmen, sehr leicht zu reinigen und zu trocknen und kann dadurch vor dem Verrosten mit Erfolg geschützt werden. Die Mühle ist patentamtlich durch Musterschutz Nr. 167965 geschützt und durch Max Kähler & Martini, Berlin, zu beziehen. Arendt.

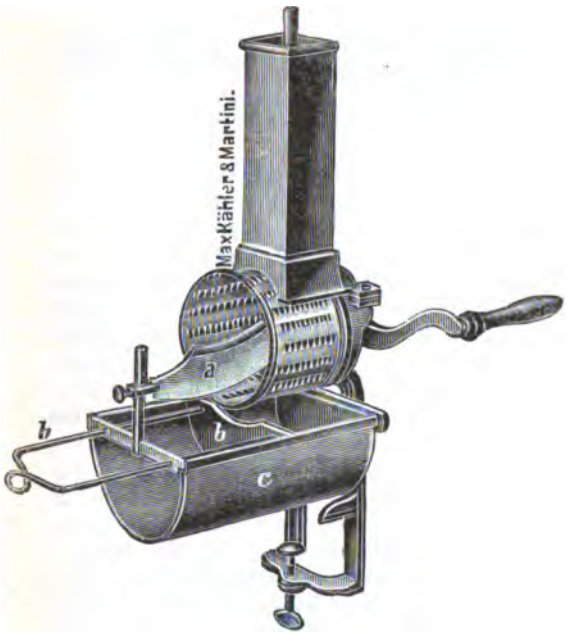


Fig. 46.

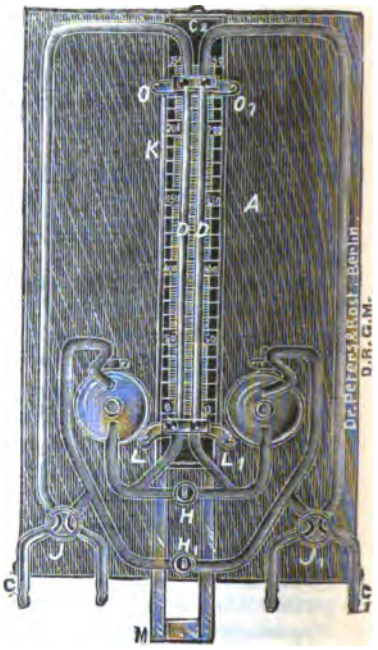


Fig. 47.

H. Rabe, *Vergleichsmanometer*. Das Vergleichsmanometer (Fig. 47) besteht aus zwei neben einander auf dem Brett *A* montierten einschenkeligen Manometern *DD*, die durch die an den Kugeln befindlichen Stutzen mit A. vom D. 0,8 gefüllt und durch Hahn *H* miteinander ausgeglichen werden. Dem Vergleichsmanometer kann nach Einstellen der Spitzen *C*, C_1, C_2 mit der Wasserwage mit Hilfe von Klötzchen eine solche Neigung gegeben werden, daſs 1 mm Wassersäule 100, bezw. 50, bezw. 20 mm ablesbarer Flüssigkeitssäule entspricht. Für Gase, die unter höherem Druck stehen, kann das Vergleichsmanometer eine stärkere Neigung, event. bis zur Senkrechten erhalten.

Zur Kontrolle absoluter Übereinstimmung beider Schenkel *D*, besonders bei schwachen Neigungen, setzt man nach Öffnung des Hahnes *H* und nach Verschluſs des Innenstutzens auf der rechten Seite des App. unter dem Wechselhahn J_1 den linken Innenstutzen einem Überdruck aus und stellt durch die Stellschrauben bei *O*, O_1 und *L*, L_1 genaue Übereinstimmung bei 250 und 0 mm her. Die zwischen diesen beiden Zahlen sich etwa ergebenden Niveauungleichheiten, die von minimalen Abweichungen der Röhren von der Geraden herrühren, werden besonders vermerkt.

Das Vergleichsmanometer findet überall da Anwendung, wo die Geschwindigkeiten zweier Gasströme miteinander verglichen werden sollen. Bekanntlich wird die Geschwindigkeit von Gasströmen nach Patent RABE (DRP. 111 019) in der Weise gemessen (s. auch Z. f. angew. Ch. **1900**. 236), dafs in der Leitung mittels meßbarer Drosselung eine ablesbare Druckdifferenz erzeugt wird, deren absolute Größe irrelevant ist und je nach dem absoluten Druck des Gases verschieden ausfallen kann. Zwecks Vergleichung zweier Gasgeschwindigkeiten werden in den betreffenden Gasen Druckdifferenzen erzeugt und im Vergleichsmanometer neben einander abgelesen.

Dabei kann man nun in verschiedener Weise verfahren, einmal nämlich in der Weise, dafs man in den verschiedenen Leitungen gleiche Drosselungen hervorruft u. die sich so einstellenden Druckdifferenzen miteinander vergleicht. Falls beide Gase die gleiche D. haben, verhalten sich die Geschwindigkeiten wie die Quadratwurzeln der Druckdifferenzen, also, falls man ablieſst 100 und 144 wie $\sqrt{100} : \sqrt{144} = 10 : 12$. Haben sie jedoch verschiedene D., so müssen die Druckdifferenzen erst durch die D. dividiert und die sodann sich ergebenden Zahlen als Ausgangszahlen betrachtet werden. Zeigt also ein Gas vom D. 1,2 120 und vom D. 1,35 194,5 mm an, so ergeben sich die vergleichenden Geschwindigkeiten:

$$\sqrt{\frac{120}{1,2}} : \sqrt{\frac{194,5}{1,35}} = \sqrt{100} : \sqrt{144} = 10 : 12.$$

Eine zweite vergleichende Meſsmethode beruht darauf, dafs die Meſsdrosselungen so eingestellt werden, dafs gleiche Druckdifferenzen entstehen. Da die Messungen um so empfindlicher werden, je länger die Flüssigkeitssäulen sich gestalten, kann man geringe Abweichungen leicht erkenntlich machen. Diese Meſsmethode empfiehlt sich besonders zur leichten Übersichtlichkeit technischer Gasprozesse. Das Vergleichsmanometer dient zur völlig automatischen Kontrolle von Absorptions- oder sonstigen Reaktionsprozessen, wenn es in demselben Gasstrom nach Vollzug bestimmter Reaktionen mehrere Male hinter einander eingeschaltet wird, doch kann es auch zur Teilung oder Zusammenführung von Gasen verwendet werden. Zum Einschalten in die betreffenden Leitungen dienen die Wechselhähne J und J_1, die während des Funktionierens des App. die in der Zeichnung angegebene Stellung einnehmen, jedoch in der Ruhestellung oder während des Ein- oder Ausschaltens um 90° gedreht sind.

An Stelle der Wechselhähne können auch Einschalthähne verwendet werden, welche die in den Meſsleitungen herrschenden Drucke allmählich auf die Manometer übertragen und so vollkommen stoſsfreies Einschalten ermöglichen. Das Vergleichsmanomer (gesetzlich geschützt) ist von Dr. PETERS & ROST in Berlin N. zu beziehen. ARENDT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Rutherford u. F. Soddy, *Eine Untersuchung der durch Thoriumverbindungen hervorgebrachten radioaktiven Ausstrahlung.* (Vgl. hierzu RUTHERFORD, Philos. Mag. **49**. 1. 161; C. **1900**. I. 388. 706.) Die Vff. suchten in ihrer Unters. besonders folgende Fragen zu beantworten: 1. Kann Thoroxyd, dessen Strahlungsvermögen durch Glühen weitgehend vernichtet ist, dieses durch chemische Behandlung wiedergewinnen? — 2. Muſs die ausstrahlende Kraft als spezifische Eigenschaft des Thoriums betrachtet werden, oder ist sie durch die Ggw. eines fremden Stoffes veranlaſst? und 3. gleicht die radioaktive Emanation in bezug auf ihre chemische Natur irgend einer bekannten Substanz?

Die Antwort auf die erste Frage lautet bejahend. Nach Lsg. u. Wiederfällung

konnte zwischen der ausstrahlenden Kraft von gewöhnlichem Thoriumoxyd u. solchem, welches durch heftiges Glühen möglichst vollständig seiner Emanationsfähigkeit beraubt war, kein Unterschied aufgefunden werden. Das Glühen bringt daher nur eine Vernichtung der Wirkung, nicht aber eine Entfernung der Ursache hervor. Die „Entstrahlung" der Thorerde durch Glühen läfst die geradlinige Radioaktivität völlig unbeeinflufst.

Was die zweite Frage anbetrifft, so führte eine Fraktionierung des Sulfats und eine Fällung der Thorerde mittels Kaliumazoimid nicht zur Abscheidung einer Substanz aus Thorium, welcher das Strahlungsvermögen zugeschrieben werden könnte. Im weiteren Verlauf der Unters. wurden verschiedenartige Resultate erhalten. Vff. fanden, dafs der normale Wert der Emanationskraft durch Wasserdampf erhöht und durch Trocknen vermindert wird; die Grenzwerte verhalten sich ca. wie 2 : 1. Abkühlung wirkt umgekehrt wie Steigerung der Temperatur. Bei —78° beträgt die Gröfse der ausstrahlenden Kraft nur $^1/_{10}$ des normalen Wertes, doch ist die Änderung keine dauernde. Die Emanation frisch gefällten Thoriumhydroxyds wächst im Verlauf der Zeit und erreicht anscheinend nach einigen Tagen einen Maximalwert, welcher auch durch Einschliefsen der Substanz in Glas nicht beeinflufst wird.

Die Unters. der dritten Frage führte zum Resultat, dafs die Emanation in ihren chemischen Eigenschaften den Gliedern der Argonreihe nahe verwandt ist. Die Emanation wurde weder von Bleichromat, Magnesium, Zinkstaub und Palladiumschwarz bei Rotglut, von Platin und Platinschwarz bei Weifsglut absorbiert, noch auch ihre Radioaktivität durch diese Substanzen beeinflufst. Die für dieses Verhalten noch mögliche Erklärung, dafs die Emanation das Zutagetreten von erregter Radioaktivität in der umgebenden Atmosphäre ist, wurde durch Verss. als unhaltbar erwiesen.

Das in festem Zustand nur 1,8% von der des Thoriumoxyds betragende Strahlungsvermögen des Thoriumnitrats wächst durch Lsg. in W. um das 200fache, dasjenige des Carbonats variiert sehr mit der Darstellungsmethode; einzelne Proben differierten im Verhältnis von 80 : 1, und die höchsten besafsen den vierfachen Wert des Thoriumoxyds. Es wurde ferner die merkwürdige Beobachtung gemacht, dafs Lsgg., aus denen alles Thorium durch Ammoniak gefällt war, noch beträchtliche Emanation u. Radioaktivität zeigten. Dies führte zur Darst. von Substanzen, welche, obwohl thoriumfrei, noch Radioaktivität u. ausstrahlende Kraft zeigten, nicht unterscheidbar von der des Thoriums und viele 100 ja zuweilen über 1000 mal so aktiv. Dafs durch die Entfernung eines Teiles des emanierenden Stoffes aus Thorium der Wert der Ausstrahlungskraft des letzteren nicht beeinflufst wird, führt neben anderen Beobachtungen zu der Ansicht, dafs Emanationskraft eher die Manifestation einer dynamischen Umlagerung als eine Funktion des Stoffes im statischen Zustand ist. Wie in chemischen Rkk. die aktive Masse eines festen Körpers unabhängig ist von seiner Menge, so hängt auch die Gröfse der Veränderung, deren Mafs die ausstrahlende Kraft ist, nicht von der vorhandenen Quantität des ausstrahlenden Stoffes ab. Die geradlinige Radioaktivität andererseits wird anscheinend durch keine der Ursachen beeinflufst, welche die Gröfse der Emanation verändern, und scheint mehr eine additive Eigenschaft der M. zu sein. Die Entfernung eines stark radioaktiven und ausstrahlenden Stoffes aus Thorium wirkt übereinstimmend mit dieser Ansicht beträchtlich vermindernd auf die geradlinige Radioaktivität des Thoriums. Diese Resultate zeigen, dafs Thorium von dem seine Aktivität veranlassenden Konstituenten ThX getrennt wird, und letzterer frei von Thorium erhalten werden kann.

Die chemische Unters. der erhaltenen thoriumfreien Substanzen zeigte die Ggw. eines unbekannten Stoffes, welcher aus seinen Lsgg. durch Natriumphosphat gefällt wird. Diesen betrachten die Vff. nur als zufällige Verunreinigung. Das wirkliche ThX ist jedenfalls nur in geringer Menge vorhanden und wird durch Fällungen mit niedergeschlagen. Die Ansicht wird durch eine andere Trennungsmethode bestätigt.

Beim Abdampfen von W., welches einige Zeit mit Thoriumoxyd geschüttelt ist, erhält man kleine Abscheidungen, weit aktiver als die ursprüngliche Thorerde. Die gewaschene Probe zeigt eine bedeutende Verminderung der Radioaktivität, während der Charakter der Strahlung mit der gewöhnlichen Thoriumstrahlung identisch ist. Die Ggw. eines anderen Elements aufser Thorium konnte nicht nachgewiesen werden. Es wird so die Ansicht bestätigt, dafs die Radioaktivität u. Emanation des Thoriums der Ggw. einer kleinen Menge eines Konstituenten ThX von entsprechend grofser Aktivität zugeschrieben werden mufs. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 2—5. 22/1. [16/1.*].)

FAHRENHORST.

H. Wislicenus, *Neue Apparate für Laboratorium und Vortrag.* 1. *Sterische Modelle* für organische Chemie als Tetraeder mit abgestumpften Ecken aus leichtem, schwarzem Karton, welche mittels Siegellacks zu anschaulichen Komplexmodellen verkittet sind oder beim Selbststudium sehr bequem vereinigt und zerlegt werden können, sind von HUGERSHOFF-Leipzig in 25 Konfigurationen zu beziehen. — 2. Ein *Präparatenglas* für Unterrichtssammlungen hat einen in eine Kapillare ausgezogenen eingeschliffenen Stopfen, der durch eine Kappe bedeckt wird. Geruch und Reaktionen lassen sich ohne Öffnen des Stopfens mit einer Spur Substanz demonstrieren. — 3. Ein *Absorptions- u. Waschgefäfs* von sehr intensiver Wirkung besteht aus einem cylindrischen Glasgefäfs mit eingeschliffenem, hohlem Stopfen und seitlichem Saugrohr an dessen Halse. Durch den Stopfen ist mit Gummischlauch abgedichtet ein unten erweitertes Zuleitungsrohr durchgeschoben, auf welches einige durchlochte Glasglocken aufgereiht sind. Die Glasglocken schliefsen sich eng an die Gefäfswandung an und verteilen das die Fl. durchziehende Gas sehr vorteilhaft. — 4. Ein einfaches *Glasröhrensystem*, dessen Hauptstück ein 10 cm langes Rohr von 15 mm lichter Weite mit seitlichem Saugansatz und einem 3 cm langen, 7 mm weiten Halse ist. Mit diesem Stück lassen sich die mannigfaltigsten Apparate herstellen, von denen Vf. einen Filtrierapp. für miniochemisches Arbeiten, ein Rückschlag- u. Steuerventil, einen Vakuumdestillationsapp., einen App. zur titrimetrischen Eisenbestimmung u. a. eingehender beschrieben hat. — 5. Ein heizbarer *Vakuumexsikkator* hat zwei seitliche Tuben, durch welche eine Bleirohrspirale von solcher Stärke geführt ist, dafs dieselbe auch bei 100° den Innendruck von 1 Atm. aushält. Diese Spirale liegt auf einer vielfach durchlochten Bleiplatte auf, welche die Wärme möglichst von der Schale mit dem hygroskopischen Mittel abhält. Sämtliche App. sind durch F. HUGERSHOFF-Leipzig zu beziehen. (Z. f. angew. Ch. **15**. 49—53. 21/1. Chem. Lab. d. Forstakademie Tharandt.)

WOY.

Desiderius Pekár, *Über die molekulare Oberflächenenergie der Lösungen. (Das Molekulargewicht des Schwefels.)* Nach dem von EÖTVÖS aufgestellten Gesetz ist das Produkt aus der Oberflächenspannung und der Oberfläche eines Molekulargewichtes dem Abstand der Beobachtungstemperatur von einer der kritischen naheliegenden Temperatur proportional. Darnach läfst sich das Molekulargewicht, das die Stoffe im flüssigen Zustande einnehmen, bestimmen, was aufser EÖTVÖS auch RAMSAY und SHIELDS gethan haben. Für Flüssigkeitsgemische und Lsgg. läfst sich das Molekulargewicht aus der Oberflächenspannung bestimmen, wenn man als kritische Temperatur der Lsg. den nach der Formel von STRAUSS und PAWLEWSKI aus den kritischen Temperaturen der reinen Komponenten berechneten Wert einsetzt. Man berechnet unter verschiedenen Annahmen über die Molekulargröfse des gelösten Stoffes das mittlere Molekulargewicht von Lösungsmittel u. gelöstem Stoff u. prüft, bei welcher Annahme der Proportionalitätsfaktor den für alle Fll. nahezu konstanten Wert erhält.

Die Bestimmung der Kapillaritätskonstanten erfolgte nach der ausführlich beschriebenen Reflexmethode. Nötig war für die rechnerische Verwertung der beob-

achteten Werte die Kenntnis des Brechnungsverhältnisses und der Dichten der Fll. und Dämpfe, die nach besonders beschriebenen Methoden bestimmt wurden. Für Mischungen von Äthyläther mit Kohlendisulfid und von Äthyläther mit Bzl. und für Lsgg. von Diphenylamin in Äthyläther ergab sich, daſs der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie konstant ist, für verschiedene Lsgg. den gleichen Wert hat und deshalb die Bestimmung des Molekulargewichtes des gelösten Stoffes gestattet. Die Molekulargewichte der in diesen Beispielen angewandten, gelösten Stoffe sind die normalen. Für *Schwefel* ergab sich an Verss. sowohl mit Lsgg. in Schwefelkohlenstoff als in Schwefelchlorür, daſs der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie sich am meisten dem normalen Werte nähert, wenn man als Molekulargewicht des gelösten Schwefels den der Formel S_8 entsprechenden Wert einsetzt. Die Formel S_2 ergiebt falsche Werte auch für die Lsgg. in Schwefelchlorür, für die Orndorff und Terrasse (Amer. Chem. J. **18**. 173; C. **96**. I. 949) nach der Siedepunktsmethode die Formel S_2 glaubten festgestellt zu haben. Die Abweichungen vom theoretischen Werte sind dabei sehr erhebliche. Dagegen liegen die Abweichungen innerhalb der auch bei anderen Stoffen auftretenden Grenzen, wenn man statt S_8 die Formeln S_6 oder selbst S_4 annimmt. (Z. physik. Ch. **39**. 433—54. 17/1. Budapest. Lab. von Eötvös.) Bodländer.

Frank Austin Lidbury, *Über das Schmelzen dissociierender Verbindungen.* Nach Roozeboom können mit einem Hydrat, z. B. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ zwei Lsgg. bei gleicher Temperatur im Gleichgewicht stehen, von denen die eine mehr, die andere weniger W. enthält als das Hydrat. Er schloſs, daſs bei steigendem Salzgehalt der Lsg. die Temperatur des Gleichgewichtes mit dem festen Hydrat erst steigen, u. dann fallen muſs, und daſs der Übergang der beiden Äste der Kurve ein stetiger, kein Knick, ist. Er muſs genau an der Stelle liegen, wo die Zus. der Schmelze der des Hydrats gleich ist. Le Chatelier bestritt beide Schluſsfolgerungen. Er nimmt an, daſs die beiden Äste sich unter scharfem Winkel schneiden müssen, u. daſs der Schnittpunkt bei einer anderen Konzentration der Schmelze liegen kann, als der des Hydrats. Die Versuchsergebnisse von Roozeboom scheinen besser der Theorie von Le Chatelier zu entsprechen. Der Vf. arbeitete zur Entscheidung dieser Frage eine Methode aus, durch die die schwierig zu bestimmenden Erstarrungspunkte in solchen Fll. ermittelt werden können, die wie die konz. Chlorcalciumlsgg. sehr zähflüssig sind und deshalb eine geringe Krystallisationsgeschwindigkeit zeigen. Es wurden nach dieser Modifikation der Beckmann'schen Gefriermethode, die im geschmolzenen Zustande stark dissociierenden Verbb. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und $C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5OH$ untersucht. Es ergab sich, daſs die Erstarrungskurven, wenn die Fll. mehr oder weniger W. oder Phenol enthielten als die festen Körper, die von Roozeboom theoretisch vorausgesehene Gestalt besitzen.

Es wurden ferner die Krystallisationsgeschwindigkeiten dieser Verbindungen aus Schmelzen, die nach beiden Seiten von der Zus. der Krystalle abwichen, bestimmt. Sie ändern sich mit der Konzentration in vollkommener stetiger Weise. Dagegen zeigt die Krystallisationsgeschwindigkeit einer sich beim Schmelzen nicht dissociierenden Verb., der Schwefelsäure, ein scharfes Maximum, wenn man die Konzentration durch Zusätze von Wasser oder SO_3 so ändert, daſs die Fl. mehr oder weniger SO_3 enthält als 1 Mol. auf 1 Mol. W. Die Krystallisationsgeschwindigkeit der reinen Verb. H_2SO_4 wird durch Zusätze von W. oder von SO_3 stark erniedrigt. (Z. physik. Ch. **39**. 453—67. Leipzig. Physik.-chem. Inst. 17/1.) Bodländer.

P. und S. Curie, *Über die radioaktiven Körper.* Die bisherigen Unterss. an Uranium, Thorium, Radium u. wahrscheinlich auch an Aktinium ergeben, daſs die Radioaktivität einer bestimmten Menge jedes dieser Stoffe unveränderlich ist. Schein-

bare Änderungen treten bei starker Erhitzung, beim Umkrystallisieren etc. ein. Überläfst man aber die Substanz nachher einige Zeit sich selbst, so nimmt sie ihre alte Aktivität wieder an. Nur Polonium scheint eine dauernde Abnahme der Aktivität zu erfahren. Es ist aber noch nicht sicher, ob das hauptsächlich aus Wismut bestehende Prod. wirklich ein neues Element enthält. Zur Erklärung der Radioaktivität kann man annehmen, dafs die Atome dieser Elemente potentielle Energie enthalten, die sie allmählich als Strahlen abgeben; dem widerspricht aber, dafs bisher wenigstens noch keine Abnahme der Aktivität mit der Zeit beobachtet werden konnte. Die zweite Hypothese, dafs die aktiven Elemente Wärme der Umgebung in strahlende Energie bei konstanter Temperatur verwandeln, widerspricht dem zweiten Hauptsatz. Es ist aber auch möglich, dafs uns unbekannte freie Energien, z. B. besondere Strahlen, im Weltall vorhanden sind, die durch die aktiven Elemente in erkennbare Strahlen verwandelt werden. Eine Entscheidung zwischen den Hypothesen treffen die Vff. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 85—87. 13/1.) BODLÄNDER.

Georges Charpy und **Louis Grenet**, *Über das chemische Gleichgewicht des Systems Eisen — Kohlenstoff*. Gegen die theoretisch unangreifbaren Schlüsse von ROOZEBOOM über das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und Eisen sind Verss. von ROYSTON, MANNESMANN u. a. angeführt worden, nach denen die Abscheidung des Kohlenstoffs als Graphit beim Anlassen von weifsem Roheisen in anderer Weise erfolgt, als ROOZEBOOM annahm. Da aber in den angeführten Verss. das Roheisen noch Silicium, Mangan und andere Elemente in wechselnden Mengen enthielt, die einen grofsen Einfluſs auf die Graphitabscheidung ausüben, haben die Vff. fünf Proben Gufseisen untersucht, von denen jede 3,30% C u. aufserdem 0,05, 0,27, 0,80, 1,25 und 2% Silicium, aber keine fremden Beimengungen enthielt. Beim Abschrecken der Proben durch k. W. fand sich nur in der mit 2% Si Graphit, und zwar 0,2%. Es wurden Proben dieser Stücke verschieden lange verschieden hohen Temperaturen unterworfen und nach bestimmten Zeiten abgeschreckt; darauf wurde der Graphit und der gebundene Kohlenstoff in den Proben bestimmt.

Es beginnt die Abscheidung des Graphits bei einer um so höheren Temperatur, je gröfser der Siliciumgehalt ist. Ist die Graphitbildung erst einmal eingeleitet, so setzt sie sich auch bei tieferen Temperaturen fort, bei denen sie von selbst nicht einsetzen würde. Bei konstanter Temperatur schreitet die Abscheidung des Graphits mit um so geringerer Geschwindigkeit fort, je tiefer die Temperatur, u. je niedriger der Gehalt an Silicium ist. Der dem Gleichgewicht entsprechende Gehalt an Graphit scheint vom Siliciumgehalt nur wenig abzuhängen. Der dem Gleichgewicht entsprechende Gehalt an Graphit nimmt zu, wenn die Temperatur fällt, u. scheint bei tiefen Temperaturen erreicht zu sein, wenn aller Kohlenstoff als Graphit ausgeschieden ist. Das Eisen, welches nur Spuren Silicium enthält, kann auf 1120° lange Zeit erhitzt werden, ohne dafs sich Graphit ausscheidet. Bei 1170° beginnt die Ausscheidung von Graphit und setzt sich fort, wenn man weiter abkühlt. Um das Gleichgewicht zwischen siliciumfreiem, kohlenstoffhaltigem Eisen u. Graphit zu ermitteln, haben die Vff. Proben des Materials von 1170° allmählich (um 25° in der Stunde) abgekühlt u., wenn eine bestimmte Temperatur erreicht war, durch W. abgeschreckt. War die langsame Abkühlung bei den folgenden Temperaturen plötzlich unterbrochen worden, so waren die Gehalte an gebundenem Kohlenstoff:

1100°	1000°	900°	800°	700°
1,48	1,55	0,99	0,43	0,38%.

Die Zahlen sind nicht genau, weil man, um bei tieferen Temperaturen das Gleichgewicht zu erreichen, viel langsamer hätte abkühlen müssen. Untersucht man die bei 700° abgeschreckte Probe u. Mkr., so erkennt man, dafs die Graphitaus-

scheidung an den Stellen weiter vorgeschritten ist, wo der Graphit in direkter Berührung mit Ferrit steht. Wahrscheinlich ist dort die Abscheidung vollständig. In der Kälte ist wahrscheinlich nur reiner Kohlenstoff neben reinem Eisen beständig. Cementit und andere Formen sind bei tiefer Temperatur metastabil. Das System Eisen — Kohlenstoff ist dem Phosphor vergleichbar, von dem die beständige Form, der rote Phosphor, sich in der Kälte am seltensten bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 103—5. [13/1.*].) BODLÄNDER.

Ph. A. Guye u. **Ed. Mallet**, *Kritische Konstanten und Associationsgrad einiger organischer Verbindungen.* In Fortführung der früheren Untersa. (S. 344) haben die Vff. die kritischen Konstanten folgender Stoffe bestimmt: *Anisol, Phenetol, m-Kresol, Anilin, Dimethylanilin* und *Dimethyl-o-toluidin.* Diese Stoffe sind nach den Werten der Verhältnisse der kritischen Dichte zur theoretischen Dichte, der Molekularrefraktion zum kritischen Koeffizienten und des Wertes von f (vgl. das frühere Ref.) monomolekular. Nur Anilin ist weit unter seinem Kp., und m-Kresol noch in der Nähe seines Kp. teilweise polymerisiert. Dagegen sind die folgenden Nitrile stark polymerisiert: *Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Capronitril* u. *Benzonitril.* Der Polymerisationsgrad ist bei Acetonitril gröfser, als bei anderen Stoffen, und nimmt mit steigendem Molekulargewicht in dieser Reihe ab; er ist aber auch bei Capronitril noch sehr grofs. Benzonitril ist bei der kritischen Temperatur nur noch zum Teil polymerisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 168—71. [20/1.*].) BODLÄNDER.

A. Smits, *Über den Verlauf des Faktors i bei mäfsig verdünnten wässerigen Lösungen als Funktion der Konzentration.* Es wurde nach möglichst genauen Methoden die Dampfspannung von Lösungen, der Siedepunkt und der Gefrierpunkt gemessen, um festzustellen, wie weit der thermodynamische Zusammenhang zwischen diesen Gröfsen sich experimentell bestätigen läfst, und der Gang der auf dem einen oder anderen Wege berechneten Werte von i mit den Forderungen der Theorie von ARRHENIUS im Einklang steht. Zur Messung der Dampfdrucke diente ein Manometer nach KRETZ (Fig. 48), das mit Anilin, darüber mit W. und in der Erweiterung mit Öl gefüllt war. Der vertikale Abstand der Anilinoberflächen ändert sich, wenn das Verhältnis der Querschnitte der weiten und engen Röhrchen 160 mm ist bei 14° um 30 mm, wenn der Druck sich um 1 mm W. ändert. Die Wasserdampfspannung wurde gemessen, indem das Gleichgewicht des Dampfes mit der Fl. von unten durch Verdampfung und von oben durch Kondensation hergestellt wurde. Beide Methoden führen zu demselben Ergebnis, wenn der Apparat vollkommen luftleer und frei von anderen Dämpfen war. Bei den Messungen wurde auch auf Vorschlag von JAHN dafür gesorgt, dafs die Lagg. vollkommen luftfrei waren. Es ergab sich, dafs in Übereinstimmung mit der Theorie bei steigender Konzentration die Werte von i sinken, dafs sie aber einen Minimalwert besitzen und bei weiterer Konzentrationszunahme oft erheblich steigen. Die Beobachtungen stimmen im allgemeinen mit denen von DIETERICI (Ann. der Physik **62**. 616; **67**. 859) überein:

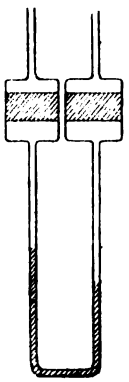


Fig. 48.

NaCl

Grammmol. in 100 g W. .	0,0591	0,0643	0,1077	0,4527	0,4976	1,0808	1,2521
i	1,79	1,76	1,72	1,70	1,70	1,723	1,730

Schwefelsäure				
Grammmoleküle in 100 g W.	0,0951	0,1208	0,4215	0,9762
i	2,03	1,87	1,93	2,063
KNO_3				
Grammmoleküle in 100 g W.	0,0400	0,1450	0,5997	0,9288
i	1,84	1,58	1,39	1,304
Rohrzucker				
Grammmoleküle in 100 g W.	0,0500	0,1723	0,4541	1,0069
i	1,0	1,03	1,05	1,08

Es wurde auch die Dampfspannungserniedrigung in der Nähe des Kp., resp. die Siedepunktserhöhung von Lagg. untersucht. Mit Hilfe des früher beschriebenen Manostats (Z. physik. Ch. **33**. 339; C. **1900**. I. 1121) gelang es, den Druck beliebig zu variieren und dann bis auf 0,5 mm Wasserdruck konstant zu halten. Es werden zwei neue Apparate für die Ausführung der Siedemethode beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. Es wurden Verss. mit kleineren und mit gröfseren Konzentrationen gemacht. In den folgenden Tabellen sind unter p die Konzentrationen in Grammmolekülen auf 1000 g Wasser, unter i das Verhältnis der molekularen Siedepunktserhöhung zu der für nicht dissociierte Moleküle berechneten angegeben:

NaCl		$NaNO_3$		$Ba(NO_3)_2$	
p	i	p	i	p	i
0,0617	2,00	0,0462	1,83	0,0461	2,71
0,1277	1,81	0,0852	1,81	0,0868	2,33
0,5590	1,79	0,4448	1,72	0,4233	2,12
1,1180	1,931	0,8630	1,71	0,8890	1,97

$Sr(NO_3)_2$		$AgNO_3$		$Pb(NO_3)_2$	
p	i	p	i	p	i
0,0429	2,24	0,0473	1,79	0,0474	2,84
0,0843	2,22	0,0908	1,78	0,0869	1,99
0,4142	2,29	0,4409	1,67	0,4174	1,93
0,9005	2,34	0,9146	1,56	0,8793	1,80

Es wurde für Lagg. von NaCl und von Rohrzucker die Dampfdruckerniedrigung mittels der Formeln von VAN LAAR und von VAN'T HOFF zur Gefrierpunktserniedrigung in Beziehung gebracht. Nach der Formel von VAN LAAR wurde aus den RAOULT'schen Werten der Gefrierpunktserniedrigung die Dampfdruckerniedrigung berechnet. Die berechneten Werte weichen meist nur um 1% von den beobachteten ab. Berechnet man nach der Formel von VAN'T HOFF aus den Dampfdruckerniedrigungen die Werte von i und vergleicht sie mit den aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten, so ergiebt sich, dafs die letzteren bei allen Konzentrationen um 6—7% zu grofs sind. Eine Diskussion der Schlüsse, die aus den vorliegenden Beobachtungen über die Dissociationstheorie gezogen werden können, ergab, dafs in nicht sehr verdünnten Lagg. die Molekulargewichtsbestimmungen über den Dissociationsgrad keinen sicheren Aufschlufs geben, da neben den Ionen Polymerisations- u. Associationsprodd. bestehen können. (Z. physik. Ch. **39**. 385—432. 17/1. Amsterdam.)

BODLÄNDER.

P. D. Zacharias, *Über den Zustand und die Eigenschaften der Kolloide.* Der Vf. ist der Ansicht, daſs die Kolloide groſse, flache Moleküle bilden, die unelastisch biegsam sind und leicht zu einem unelastischen Maschenwerk zusammentreten. Es beruht die Quellung der Kolloide auf der Absorption von Fl., die so weit fortschreiten kann, daſs der Körper eine kolloidale Lsg. bildet. Die Kanäle und Zwischenräume des Maschenwerkes sind der Sitz der Absorptionsvorgänge. Daſs für die Absorption von Farbstoffen u. anderen Körpern durch Faserstoffe, Kohle etc. nicht das HENRY'sche Gesetz gilt, ist kein Beweis dafür, daſs die absorbierten Stoffe in dem Kolloid ein höheres Molekulargewicht besitzen. Vielmehr wird der Mangel an Proportionalität zwischen der Konzentration in der fl. und der kolloidalen Phase dadurch ganz oder zum Teil hervorgerufen, daſs das Kolloid seine Natur durch die Absorption selbst kontinuierlich ändert, während das HENRY'sche Gesetz doch nur Geltung haben könnte, wenn das Kolloid unverändert bliebe. (Z. physik. Ch. **39**. 468—84. 17/1. Athen.) BODLÄNDER.

F. A. H. Schreinemakers, *Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol I.* Im Anschluſs an die theoretischen Erwägungen über die ternären Systeme (Z. physik. Ch. **38**. 227; C. **1901**. II. 755) teilt der Vf. die experimentellen Ergebnisse mit, die für die graphische Darstellung solcher Gleichgewichte erforderlich sind. Es wurden bestimmt: die Dampfdrucke in Systemen, die zwei flüssige Schichten, bestehend aus einer Lsg. von Phenol in W. und einer von W. in Phenol, enthalten, sowie die Dampfdrucke von Gemischen von W. und Aceton und von Phenol und Aceton, die Zus. von Lsgg. aus allen drei Komponenten, die bei einer bestimmten Temperatur miteiander im Gleichgewicht sind, die Dampfdrucke im System Wasser-Aceton-Phenol bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Zus. des Systems, sowie die Kp. dieser ternären Systeme. (Z. physik. Ch. **39**. 485—510. 17/1. Leiden. Anorg. Lab. d. Univ.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Chemische Gleichgewichte. Neue Untersuchungen über die Neutralisation der Phosphorsäure.* (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 145—53. Februar. — C. **1901**. II. 164.) HESSE.

Berthelot, *Chemische Gleichgewichte. Reaktionen von zwei Basen, welche gleichzeitig mit Phosphorsäure gemischt werden.* (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 153—63. Februar. — C. **1901**. II. 261.) HESSE.

Berthelot, *Chemische Gleichgewichte. Bildung der unlöslichen Phosphate durch doppelte Umsetzungen: Zweibasisches Natriumphosphat und Silbernitrat.* (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 164—76. Februar. — C. **1901**. II. 260.) HESSE.

Berthelot, *Chemische Gleichgewichte. Phosphorsäure und Erdalkalichloride.* (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 176—96. Februar. — C. **1901**. II. 388.) HESSE.

Berthelot, *Chemische Gleichgewichte. Ammoniumphosphate und Chlorbarium.* In analoger Weise wie in den anderen Fällen (vgl. vorst. Reff.) untersucht Vf. das Verhalten der drei Ammoniumphosphate gegen $BaCl_2$. Da die Titration der Ammoniumphosphate nicht genau ist, so kann diese Unters. bei Anwendung von Farbstoffen nicht einen hohen Grad von Genauigkeit haben, sie führt aber immerhin zu einigen Beobachtungen, über welche Vf. genauer berichtet. (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 197—200. Februar.) HESSE.

Berthelot, *Chemische Gleichgewichte. Ammoniumphosphate u. Chlormagnesium.* Die Rkk. zwischen Phosphorsäure, Ammoniak und Magnesiumsalzen haben wegen der Existenz der Ammoniakmagnesiabasen ein besonderes Interesse. Die Unterss.

des Vf.'s ergeben aber, daſs die Gleichgewichte sehr kompliziert sind u. insbesondere im Anfang je nach den Bedingungen der Mischung sehr wechseln. (Ann. Chim. Phys. [7] 15. 200—4. Februar.) HESSE.

Anorganische Chemie.

E. Baur, *Allgemeiner Bericht über Sauerstoffaktivierung.* Unter Sauerstoffaktivierung versteht man die Thatsache, daſs neben der Oxydation, welche oxydable Stoffe an der Luft erleiden, Hydroperoxyd oder Stoffe vom Typus desselben oder Ozon entstehen, bezw. gleichzeitig anwesende, für sich durch Luft entweder gar nicht oder nur sehr langsam oxydable Stoffe mit oxydiert werden. Die Gesamtheit der hier in Betracht kommenden Oxydationen zerlegt Vf. in fünf Klassen: Oxydationen, bei denen H_2O_2 unmittelbar auftritt, solche, bei denen H_2O_2 verzehrt wird, solche, bei denen H_2O_2 mittelbar auftritt, solche, bei denen nur ein Peroxyd und schlieſslich solche, bei denen Ozon entsteht. Vf. behandelt jede der Klassen unter Beibringung eines reichen Thatsachenmaterials. (Z. f. angew. Ch. 15. 53—59. 21/1. München. Kgl. techn. Hochschule.) WOY.

de Forcrand u. Fonzes-Diacon, *Über die Dampftension des Selenwasserstoffs und die Dissociation des Selenwasserstoffhydrats.* (Forts. von S. 452.) Die Dampftension des H_2Se beträgt bei $-42°$ eine Atmosphäre, bei $-30°$: 1,75, bei $+0{,}2°$: 4,5 und bei $+30{,}8°$: 12 Atmosphären. Unter Anwendung der CLAPEYRON'schen Formel läſst sich aus diesen Daten die molekulare Verdampfungswärme zu 4,74 Cal. berechnen. Aus der Formel $\frac{4740}{231} = 20{,}52$ ergiebt sich die Konstante der TROUTON'schen Formel für die Verbb. mit nicht polymerisierten Molekülen. — Das *Selenwasserstoffhydrat* entsteht, wenn ein Kolben mit feuchtem H_2S einer Temperatur von ca. $+5°$ ausgesetzt wird. Die Dissociationstension dieses Hydrats beträgt bei $+2{,}35°$: 432, bei $3{,}40°$: 490, bei $5{,}40°$: 597 u. bei $7{,}50°$: 718 mm. Bei höheren Temperaturen wurden folgende Resultate erhalten: Bei $14{,}1°$: 1,9 Atmosphären, bei $+22°$: 5 Atmosphären und bei $+30°$: 11 Atmosphären. Über $+30°$ entsteht das Hydrat auch bei sehr hohem Druck nicht mehr. Die Bildungswärme des festen Hydrats aus H_2Se (gasförmig) und nH_2O (flüssig) läſst sich zu $+16{,}82$ Cal. berechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 229—31. [27/1.*].) HESSE.

Georg W. A. Kahlbaum, Karl Roth und **Philipp Siedler**, *Über Metalldestillation und über destillierte Metalle.* In der Absicht, die Flüchtigkeit der Metalle experimentell nachzuweisen und gleichzeitig diese in möglichst reinem Zustand zu gewinnen, haben die Vff. es unternommen, eine Reihe von Metallen, sowie auch einige Metalloide im Vakuum zu destillieren, eine Operation, die in erster Linie ermöglicht wurde durch die von KAHLBAUM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1836; C. 94. II. 137) konstruierte selbstthätige Quecksilberluftpumpe. In der vorliegenden Abhandlung wird berichtet über die Dest. des Cu, Ag, Au, Pb, Zn, Cd, Te, Sb, Bi. Bezüglich der Ausführung der Verss. im einzelnen muſs auf das Original verwiesen werden, woselbst auch die genaue Beschreibung der verwandten Apparatur einzusehen ist; diese setzte sich im wesentlichen aus drei Teilen zusammen: der KAHLBAUM'schen Quecksilberluftpumpe, dem von KAHLBAUM abgeänderten MAC LEOD'schen Volumometer u. dem eigentlichen Destillierapp., welch' letzterer aus Porzellan angefertigt war und, um den Gang der Dest. verfolgen zu können, mit Röntgenstrahlen durchleuchtet wurde. Die durch Dest. gereinigten Elemente haben die Vff. auf ihre physikalischen Konstanten hin untersucht, und zwar sind zunächst die spezifischen Gewichte, die spezifischen Wärmen und die Krystallformen derselben be-

stimmt worden. Die D.D. und spezifischen Wärmen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

	D^{20}_4.		Spezifische Wärme	
	ungepreſst	gepreſst	ungepreſst	gepreſst
Cu	8,93258	8 93764	0,09272	0,09266
Ag	10,4923	10,5034	0,05608	0,05623
Au	18,8840	19,2685	0,0309	0,03087
Pb	11,3415	11,3470	0,03053	0,03083
Zn	6,9225	7,12722	0,0939	0,0940
Cd	8,64819	8,64766	0,0559	0,0560
Te	6,23538	—	0,04878	—
Sb	6,61781	6,69090	0,04973	0,04957
Bi	9,78143	—	0,03055	—

(Z. anorg. Ch. **29**. 177—294. 27/1.) HENLE.

A. Mailhe, *Einwirkung von Cuprihydrat auf die wässerigen Lösungen von Metallsalzen.* Zur Fortsetzung der früheren Arbeit (S. 396) beschreibt Vf. die Darst. folgender Doppelsalze: *Zinksalze*, $Zn(NO_3)_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$, grünes Krystallpulver hexagonaler Blättchen. — *Kobaltsalze*, $Co(NO_3)_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$, grüner Nd., entsteht in der Kälte. Beim Kochen der Lagg. bildet sich ein Salz von derselben Zus. in Form eines violetten Krystallpulvers. — *Nickelsalze*, $Ni(NO_3)_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$, grüne, hexagonale Blättchen. — *Mangansalze*, $Mn(NO_3)_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$, grüne, hexagonale Blättchen. Rk. erfolgt nur partiell in der Kälte, beim Kochen nicht. — *Kadmiumsalze*, $Cd(NO_3)_2 \cdot CuO \cdot 5H_2O$, grünes Pulver hexagonaler Blättchen, entsteht schneller beim Kochen der Lag. — *Quecksilbersalze*, $Hg(NO_3)_2 \cdot HgO \cdot H_2O$; dieses basische Nitrat entsteht in der Kälte u. beim Kochen von $Hg(NO_3)_2$-Lagg. mit Cuprihydrat, weiſsgraue, klinorhombische Krystalle. — *Bleisalze.* Auf Pb-Salze wirkt Cuprihydrat in ähnlicher Weise, wie auf Hg-Salze ein. Das bei dieser Rk. erhaltene basische Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2 \cdot PbO \cdot H_2O$, ist ein graues Pulver klinorhombischer Krystalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 233—36. [27/1.*].) HESSE.

P. Lebeau, *Über das Lithiumantimonid und über die Darstellung einiger Lithiumlegierungen.* Antimon und Lithium verbinden sich miteinander unter groſser Wärmeentwickelung. Da diese Rk. sehr heftig verläuft, kann man eine definierte Verb. nicht isolieren. Elektrolysiert man aber ein Gemenge gleicher Gewichte LiCl und KCl unter Anwendung einer Antimonkathode, so entsteht das krystallisierte Lithiumantimonid, $SbLi_3$, dunkelgraue Krystallmasse, zers. leicht W. unter B. von H. Das Antimonid hat einen höheren F. als seine Bestandteile. — In analoger Weise kann man eine Lithiumzinn- und Lithiumbleilegierung darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 231—33. [27/1.*].) HESSE.

G. Belloc, *Über die Thermoelektrizität des Stahls und des Ferronickels.* Es wurden für weiches Eisen u. Stahl bis zu 1,25% C-Gehalt die Kurven der elektromotorischen Kräfte von Thermoelemente gegen Platin nach der Temperatur und des Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft nach der Temperatur bestimmt. Ähnliche Messungen wurden mit Eisennickellegierungen vorgenommen. Es ergab sich, daſs geringe Änderungen des Nickelgehaltes groſse Änderungen der Temperatur des neutralen Punktes u. seiner elektromotorischen Kraft bedingen. Besonders hoch ist die elektromotorische Kraft und die Temperatur des neutralen Punktes bei einem Stahl mit 28% Nickel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 105—6. [31/1.*].) BODLÄNDER.

Camille Vincent, *Tellur in amerikanischen Silberbarren.* Amerikanische Silberbarren waren sehr spröde und rissen beim Hämmern. Mit Kalisalpeter geschmolzen, nahmen sie normale Beschaffenheit an. Die Verunreinigung wurde als Tellur identifiziert, während Selen völlig fehlte. Das Silber scheint also unter Mitverwendung von Hessit, d. i. Tellursilber, Ag_2Fe, gewonnen zu sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 23—24.) Woy.

W. Pfanhauser jr., *Zinnschwamm und Zinnkrystall durch Elektrolyse.* Die Zinnabscheidung in dickeren Schichten gelingt nur aus stark kons. Zinnsalzlsgg., die keine anderen stark dissociierte Salze enthalten. Zugleich ist Bewegung des Bades u. geringe Stromdichte nötig. Der Vf. entwickelt hypothetische Vorstellungen über die Ursachen der Schwamm- u. Krystallbildung. Er hat zwei Arten von Krystallen des Zinns beobachtet. (Z. f. Elektrochemie **8**. 41—43. 16/1.) Bodländer.

Henri Moissan, *Über die Darstellung des Tantals im elektrischen Ofen und über seine Eigenschaften.* Das nach dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 20; C. **1901**. II. 393) beschriebenen Verf. erhaltene Gemenge von Kaliumfluotantalat und -fluoxyniobat wird durch Auskochen mit sd. W., in welchem das Tantalat unl. ist, getrennt. Die aus dem Tantalat gewonnene Tantalsäure wird mit einer ungefähr der Gleichung:

$$Ta_2O_5 + 5C = 2Ta + 5CO$$

entsprechenden Menge Zuckerkohle 10 Min. lang in einem elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 800 Amp. und 60 Volt erhitzt. Man erhält eine metallisch glänzende Schmelze mit krystallinischem Bruch. Die besten Proben enthalten nur 0,5% C. Dieses ziemlich reine Tantal, D. 12,79, ritzt Glas u. Bergkrystall, ist im Knallgasgebläse unschmelzbar, wird dabei langsam in Tantalsäure verwandelt. Das fein pulverisierte Tantal verbrennt im Fluorgas bei gewöhnlicher Temperatur unter B. eines Fluorürs. Mit Cl beginnt die Rk. langsam bei 150°, bei 250° erfolgt Erglühen unter B. eines orangegelben Chlorürs. Brom kann über Ta-Pulver destilliert werden, ohne daſs Rk. eintritt. Bei dunkler Rotglut beginnt das Br einzuwirken. Joddampf reagiert nicht bei 600°.

Aus den chemischen Rkk. des Ta, welche Vf. genauer beschreibt, ergiebt es sich, daſs das Ta starke reduzierende Eigenschaften hat, durch welche es mehr den Metalloiden als den Metallen sich nähert. Diese Rkk. sind denen des Niobiums sehr ähnlich. Der Parallelismus ist sehr ausgesprochen, und der einzige Unterschied, den die beiden Elemente zeigen, besteht darin, daſs das Niobium ein energischeres Reduktionsmittel ist, als das Tantal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 211—15. [27/1.*].) Hesse.

W. Louguinine und **A. Schukareff**, *Thermische Untersuchung gewisser Legierungen zwischen Zink und Aluminium und Kupfer und Aluminium nach bestimmten Verhältnissen. Erste Abhandlung.* In dieser Abhandlung werden die Messungen über die Bildungswärme von Zink-Aluminiumlegierungen mitgeteilt. Sie erfolgten durch Auflösen der analysierten Legierungen in einer Salzsäure der Zus. $HCl + 10H_2O$, Messung der dabei entbundenen Wärme u. Vergleich mit der Wärmemenge, die bei der Auflösung der reinen Metalle unter gleichen Bedingungen frei wird. Es ergiebt sich als Bildungswärme von je 1 g der Legierungen der Formel:

Al_5Zn	Al_4Zn	Al_3Zn	Al_2Zn	$AlZn$	Al_2Zn_3	$AlZn_2$	$AlZn_3$
−131,7	−5,0	+1,4	+23,4	+9,1	+2,3	−4,0	+15,2 cal.

Das Zeichen — bedeutet, daſs die B. der Legierung unter Wärmeabsorption stattgefunden hat. Nur für die Legierung Al_2Zn ist der Wärmewert gröſser, als daſs er

durch Messungsfehler erklärt werden könnte. Diese Legierung bildet sich also unter Wärmebindung. Es liegt kein Anzeichen dafür vor, dafs sich bestimmte Verbb. aus diesen Metallen gebildet haben. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **13**. 5—29.) BODL.

Léon Guillet, *Beitrag zur Untersuchung der Aluminiumeisenlegierungen und der Aluminiummanganlegierungen.* Durch Reduktion des Eisenoxyds, Fe_2O_3, mit Aluminium (Thermit) erhielt Vf. die *Eisenaluminiumlegierungen*, Fe_2Al_3 und $FeAl_3$, durch Reduktion von Manganoxyd, Mn_2O_3, die *Manganaluminiumlegierungen*, Mn_2Al_3, $MnAl_3$ und $MnAl_4$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 236—38. [27/1.*].) HESSE.

Organische Chemie.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Untersuchungen über die Acetylenkohlenwasserstoffe. I. Synthese von Ketonen mit Acetylenbindung. Neue Methode der Synthese von β-Diketonen. Spaltung der Acetylenketone durch Alkalien.* (Ann. Chim. Phys. [7] **15**. 239—68. Februar. — C. **1900**. I. 1290; II. 1231. 1262; **1901**. I. 892. 1147.) HESSE.

V. Auger, *Über Glycerarsensäure.* Das von PAGEL (J. Pharm. Chim. [6] **13**. 449; C. **1901**. I. 1383) beschriebene Calciumglycerarseniat hat Vf. nach dem von PAGEL beschriebenen Verf. nicht darstellen können, da es wie die anderen bekannten Arsenester sofort durch W. hydrolysiert wird. Vf. schliefst aus seinen Unterss., welche näher beschrieben werden, dafs das *Glycerin* mit Arsensäure unter Abspaltung von 1—2 Mol. W. u. unter B. von Estersäuren reagiert, dafs diese Estersäuren aber sofort in Ggw. von W. zerfallen, so dafs ein Arsenioglycerat auf nassem Wege nicht dargestellt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 238—40. [27/1.*].) HESSE.

A. Hantzsch, *Affinitätskonstanten einiger Nitramine und Isonitramine.* Das *Phenylnitramin* (*Diazobenzolsäure*), für dessen Reindarstellung Vorschriften gegeben werden, hat *K.* 0,0023 bei 25°. *Phenylisonitramin* (*Nitrosophenylhydroxylamin*) hat bei 0° *K.* 0,0005. Dafs die Affinitätskonstante der Isonitramine bei 0° nicht erheblich kleiner ist als bei 25°, ergeben Messungen am *Nitrosobenzylhydroxylamin*, dessen *K.* bei 0° 0,000583, bei 25° 0,000645 ist. Der Anstieg ist also hier 10%, bei den Nitraminen im gleichen Intervall zuweilen 100%. Es zeigen die letzteren als Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie diesen hohen Temperaturkoeffizienten der Affinitätskonstanten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 265—68. 18/1.) BODLÄNDER.

A. Hantzsch und **Fritz E. Dollfus**, *Charakteristik von Pseudosäuren durch die Ammoniakreaktion.* In wss. oder äth. Lsg. geben die Pseudosäuren meist mit Ammoniak Ammoniumsalze, wobei sie sich wahrscheinlich vor der Addition des Ammoniaks in die eigentlichen SS. umlagern. In Bzl. u. ähnlichen nicht dissociierenden Lösungsmitteln kann eine solche Umlagerung der Pseudosäuren u. demgemäfs auch die B. der Ammonsalze nicht stattfinden, während die eigentlichen SS., auch wenn sie sehr schwach sind, auch in Bzl. sofort mit Ammoniak unter Ausfällung der Ammonsalze reagieren. Man hat daher ein Mittel in der Hand, Pseudosäuren durch die Ammoniakreaktion zu erkennen. Die Untersuchungsmethode ist einfach, und die Resultate sind unzweideutig, wenn die zu untersuchenden Wasserstoffverbindungen in dissociierenden Lösungsmitteln Ammonsalze bilden, wenn diese in nicht dissociierenden Lösungsmitteln unl. sind, u. wenn die Wasserstoffverbb. aus denselben nicht dissocierenden Lösungsmitteln durch Ammoniak nicht gefällt werden. In gewissen Fällen tritt durch Ammoniak keine Fällung aus Benzollsg. ein, obwohl die Wasserstoffverb. eine echte S. ist. Das gilt z. B. für gewisse Enole. Man kann in solchen Fällen die B. des Ammonsalzes dadurch nachweisen, dafs die Verteilung des Am-

moniaks zwischen Bzl. und Gasraum durch die Ggw. des Enols so geändert wird, wie wenn 1 Mol. Ammoniak durch das Enol gebunden wird. Für diese Messungen beschreiben die Vff. einen besonderen Apparat.

Alle, auch die schwächsten echten SS., wie Phenole und Oxime, geben mit Ammoniak direkt Ammonsalze unter Bedingungen, unter denen Aldehyde und Ketone nicht reagieren. Die Ammoniakrk. ist zur Konstitutionsbestimmung von Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie der elektrochemischen Methode überlegen, da sie gestattet, Stoffe, die sich in wss. Fll. sofort in echte SS. verwandeln, im undissociierten Zustande in geeigneten Lösungsmitteln als Pseudosäuren zu erkennen. Alle Enole (aus Dibenzoylaceton, Diacetbernsteinester, Benzaldiacetessigester, Diketohydropyridincarbonsäureestern, Oxymethylencampher) werden unter Bedingungen, unter denen die isomeren Aldehyde und Ketone unverändert bleiben, durch Ammoniak als Ammonsalze gefällt. Man kann sogar zuweilen die Enolform von der Ketoform durch die Rk. quantitativ trennen. Die Enolform ist bei Ketopentamethylenderivaten, die Ketoform bei Ketohexamethylenderivaten bevorzugt. Der sogenannte Diketohydrindendicarbonsäureester ist höchst wahrscheinlich Oxyindoncarbonsäureester, Phloroglucintricarbonsäureester dagegen sicher Triketohexamethylentricarbonsäureester. Acetessigester und Benzoylessigester sind Ketone, Oxalessigester ist ein Enol. Die Metallderivate dieser Ester geben lockere Ammoniakadditionsprodukte von unbekannter Konstitution. Der sogenannte Triphenylvinylalkohol ist als Triphenyläthanon anzusehen.

Die Säureamide sind Pseudosäuren, indem sie im freien Zustande die Formel $R \cdot CO \cdot NH \cdot X$, als Salze die Formel $RC(OMe) : NX$ besitzen. Nur selten läßt sich auch das freie Isoamid $RC(OH) : NX$ als unbeständiger Körper nachweisen. Je negativer die Gruppe X ist, um so mehr wächst die Tendenz dieser Pseudosäuren, in Salze oder Ionen der echten SS. überzugehen. Daher ist diese Tendenz bei den nicht substituierten Carbonsäureamiden $R \cdot CO \cdot NH_2$ minimal, bei den Sulfonsäureamiden wenig größer. Die Brom- und Chloramide haben sehr geringe Tendenz, in die Salze der eigentlichen S. überzugehen. Die B. der Ammonsalze erfolgt nur in Ggw. dissociierender Lösungsmittel. Dagegen zeigen die cyanierten Säureamide $R \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ schon in wss. Lsg. saure Eigenschaften, haben also eine stärkere Neigung, in die Ionen bildende Modifikation (Ionisationsisomerie) überzugehen. Die Nitramine $RNHNO_2$ sind wie die cyanierten Säureamide Pseudosäuren, die aber schon im freien Zustande die Tendenz besitzen, Moleküle $R \cdot N_2O \cdot OH$ zu bilden, die dem Typus der Salze entsprechen. Von den α-Oximidoketonen $R_1 \cdot CO \cdot C : (N \cdot OH) \cdot R_2$ bilden einige direkt Ammonsalze, sind also Hydroxylverbb., während andere, z. B. Synbenziloxim, Isatoxim, Chinonoxim, gegen Ammoniak indifferent sind und daher als Pseudosäuren aufzufassen sind. In einzelnen Fällen addieren auch die Pseudosäuren Ammoniak; die Verbb. sind aber nicht als Salze, sondern als Additionsprodd., etwa wie Hydrate, aufzufassen, die dann erst durch Umlagerung in die eigentlichen Salze übergehen.

Es wurden der Ammoniakrk. u. a. die folgenden Körper unterworfen: Aldehyde, Ketone, Alkohole, Phenole, Oxime, die Enole aus Dibenzoylaceton, Diacetbernsteinsäureester, Benzaldiacetessigester, Diketohydropyridincarbonsäureester, ferner Triketohexamethylentricarbonsäureester (Phloroglucintricarbonsäureester), Oxyindoncarbonsäureester (Diketohydrindencarbonsäureester), Diketohydrinden, Acetessigester, Benzoylessigester, β-Ketopentamethylencarbonsäureester, Oxalessigester, Acetylaceton, α-Phenylhydrazon des Diketobutyrolaktons, Triphenylvinylalkohol, Acetbromamid, Acetchloramid, Phenylacetbromamid, Benzbromamid, Benzoylcyanamid, Acetylcyanamid, Cyanamidokohlensäureester, Benzolsulfoncyanamid, α-Nitroacetophenon, Nitroaceton, Dinitroäthan, Trinitromethan, verschiedene Nitramine, insbesondere Camphenylnitramin, verschiedene Oximidoketone. — Die Anwendung von Trimethylamin

an Stelle von Ammoniak für die Rk. hat sich nicht bewährt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 226—65. 18/1.) BODLÄNDER.

Arminius Bau, *Beiträge zur Kenntnis der Melibiose.* (Vergl. Chem.-Ztg. **21**. 186; C. **97**. I. 744.) Bei der Darst. der Melibiose hat sich die Säureinversion in folgender Ausführung bewährt: Eine 15—20%ige Lsg. von Melitriose wird mit etwa 2% Essigsäure durch Kochen hydratisiert, in einer Porzellanschale auf dem sd. Wasserbade bis zur Hälfte eingedampft, darauf bei einer 80% nicht übersteigenden Temperatur zu einem dicken Sirup konzentriert. Der Sirup wird ungefähr mit dem doppelten Vol. A. von 95 Gewichtsprozenten bei Zimmertemperatur verrührt, die alkoh. Lsg. abgegossen und der Rückstand in gleicher Weise noch 5—8-mal mit A. behandelt. Aus dem Rückstand wird der A. bei mäßiger Wärme verdampft, der zähe Sirup mit krystallisierter Melibiose geimpft, worauf der Sirup in einigen Tagen zu einer krystallinischen M. erstarrt, die abgepreßt, in wenig W. gel., wieder zum Sirup eingeengt, geimpft und so oft umkrystallisiert wird, bis sie reinen Zucker darstellt. Aus den alkoh. Auszügen kann man durch Stehenlassen in verschlossener Flasche mit Ä. Krystalle von Melibiose erhalten, die zum Impfen dienen. Das Trocknen der krystallisierten Melibiose geschieht am besten im Exsikkator über Chlorcalcium, da dieser Zucker bereits über Schwefelsäure W. verliert. Die Melibiose krystallisiert mit 2 Mol. W. Sie war bisher in wasserfreiem, krystallisiertem Zustande nicht zu erhalten. Das Drehungsvermögen wurde zu $[\alpha]_D = +129{,}641$ ermittelt, für wasserfreie Melibiose der Wert $[\alpha]_D = +143{,}27$ berechnet.

Zur Erkennung der Melibiose ist die Darst. des Osazons nur geeignet, wenn die Melibiose schon verhältnismäßig rein ist. Melibiosazon, mehrere Wochen über Chlorcalcium getrocknet, darauf eine Stunde auf 95° erwärmt, zeigte den F. 178—179°, Gasentwickelung bei 181—183°. Es ist viel resistenter gegen Erhitzen als Maltosazon. Ein sicheres Erkennungsmerkmal ist das Verhalten der Melibiose gegenüber Hefe, sie wird von Oberhefen nicht angegriffen, von untergärigen Hefen völlig vergoren. Eine Ausnahme macht die obergärige Preßhefe Winterhude III Nr. 139 der Sammlung des Berliner Instituts für Gärungsgewerbe (vergl. LINDNER, Wchschr. Brauerei **17**. 713). Man prüft daher die zur Verwendung bestimmten Hefen nach folgender einfachen Methode: 5 g bis 10 ccm einer 1%igen mit Hefewasser dargestellten Zuckerlsg. werden sterilisiert, mit den Reinkulturen geimpft, bis nach vollständig beendeter Gärung, welche bei Anwendung der leicht erhältlichen Melitriose sowohl bei der Oberhefe, wie bei der Unterhefe eintritt, möglichst bei 25° aufbewahrt, filtriert und mit FEHLING'scher Lsg. geprüft. Wenn die mit Oberhefe geimpfte Probe eine starke Reduktion von Kupferoxydul, diejenige der Unterhefe dagegen keinen roten Nd. giebt, sind die Hefen für den vorliegenden Zweck geeignet. Bei den Verss. dürfen gärungshemmende Stoffe nicht zugegen sein. Bei Ggw. von Dextrinen, Milchzucker, Pentosen etc. ist statt eines qualitativen Gärversuchs die quantitative Analyse nötig. (Chem.-Ztg. **26**. 69—70. 22/1.) WOY.

J. Matuschek, *Über die Darstellung eines wasserlöslichen Berliner Blaus.* Erhitzt man eine Lsg. von 10,245 g Ferricyankalium mit 12,3 g Oxalsäure, so färbt sich die Fl. unter Entw. von HCN braun, nach einiger Zeit geht die braune Färbung in eine blaue über, und bei längerem Kochen scheidet sich ein blauer Nd. aus, während in der wss. Lsg. nur noch Ferrisalz, aber kein Blutlaugensalz enthalten ist. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$7\,Fe_2(CN)_{12}K_6 + 42(CO_2H)_2 + 3\,H_2O = 2\,Fe_7(CN)_{18} + 42\,CO_2H\cdot CO_2K + 48\,HCN + 3\,O.$$

Das neugebildete Berliner Blau ist l. in W., unl. in A., hat die Zus. $Fe_7(CN)_{18}\cdot 6\,H_2O$, und unterscheidet sich von dem aus überschüssigem Ferrocyankalium und

Ferrisalz, bezw. überschüssigem Ferricyankalium und Ferrosalz entstehenden wasserlöslichen Berliner Blau dadurch, daſs es auch nach eintägiger Einw. von absolutem A. wasserlöslich bleibt. Durch längeres Erhitzen auf 105° wird es unter Braunfärbung zers. (Chem.-Ztg. **26**. 92—93. 29/1.) HENLE.

Hans Hoyermann, *Darstellung von Blausäure im elektrischen Ofen und Umsetzung von atmosphärischem Stickstoff in Ammoniak.* Vf. hat eine Beobachtung von MOISSAN aufgenommen, daſs sich im elektrischen Ofen aus Acetylen und Stickstoff Blausäure bilde. Es führte ein Gemisch von gut getrocknetem NH_3 u. C_2H_2 durch hohle Elektroden einem Lichtbogen zu, der durch einen Strom von 120 Amp. und 70 Volt erzeugt wurde. Es trat sofort eine intensiver Blausäuregeruch auf, ebenso bei Anwendung eines Gemisches von C_2H_2 u. Stickstoff. Bei einem Mischungsverhältnis von $C_2H_2 : N = 1 : 2$ wurden 60—70% des angewandten C_2H_2 als Blausäure erhalten. Stickstoff und Bzl. gaben ebenfalls reichlich Blausäure.

Bringt man in einem Tiegel aus Graphit ein Gemisch von Fluorcalcium und Aluminium in äquivalenten Mengen dadurch zur Rk., daſs man es in einem geschlossenen Ofen auf Hellrotglut erhitzt, so erhält man nach Beendigung der Rk. die langsam unter bedeutender Wärmeentw. verläuft, eine kaum gesinterte M. von grauer Farbe, die mit sd. W. rasch Ammoniak entwickelt. Anscheinend besteht die M. zum gröſsten Teil aus Stickstoffcalcium, Ca_3N_2, das in der Stickstoffatmosphäre des Ofens entstanden ist, während sich das gebildete Fluoraluminium zum Teil verflüchtigte. Merkwürdigerweise ergab ein anderer, im Porzellanrohre in einem Strome reinen Stickstoffs gemachter Vers. ein negatives Resultat, so daſs anscheinend der Stickstoff nur in statu nascendi wirksam ist. Die im Ofen erhaltene M. hatte einen wechselnden Gehalt von 6—8% N. (Chem.-Ztg. **26**. 70—71. 22/1.) WOY.

F. D. Chattaway und **J. M. Wadmore**, *Die Konstitution der Cyanwasserstoff-, Cyan- und Cyanursäure.* Das Verhalten des Chlor-, Brom- und Jodcyans zeigt, daſs in ihnen das Halogen an Stickstoff gebunden ist. So reagieren sie mit Lgg. von HJ, SO_2 und H_2S quantitativ unter B. von Cyanwasserstoffsäure einerseits und Jod, resp. H_2SO_4 und S andererseits. Sie müssen also als Iminoderivate betrachtet werden und folgende Konstitutionsformeln besitzen:

$$C:N\cdot Cl \qquad C:N\cdot Br \qquad C:N\cdot J$$

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Verbb. aus HCN und dessen Salzen entstehen, u. mit der sie wiederum in die letzteren übergeführt werden können, macht auch für HCN und seine Salze die Iminokonstitution sehr wahrscheinlich:

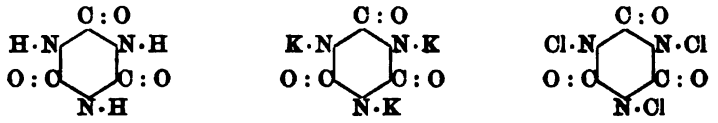
$$C:N\cdot H \qquad C:N\cdot K \qquad C:N\cdot Ag.$$

Die nahen Beziehungen dieser Verbb. zur Cyansäure und ihren Salzen führen dazu, auch für die letzteren mit groſser Wahrscheinlichkeit die Isokonstitution anzunehmen:

$$O:C:N\cdot H \qquad O:C:N\cdot K \qquad O:C:N\cdot Ag.$$

Bei Einw. von Chlor auf eine Lsg. von Kaliumcyanurat entsteht *Trichloraminocyanursäure*, $C_3O_3N_3Cl_3$, in welcher also aller Wasserstoff der Cyanursäure durch Chlor ersetzt ist. Die Verb. bildet ein weiſses, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver vom F. 245°, in den meisten Lösungsmitteln unl. oder nur unter Zers. l. Das Verhalten der Substanz zeigt, daſs in ihr alles Chlor an Stickstoff gebunden ist. Sie entwickelt mit HCl Chlor, mit HJ Jod und oxydiert schweflige S. zu Schwefelsäure. Mit konz. Ammoniaklsg. reagiert sie explosiv unter B. von Stickstoff, mit H_2S-Lsg. unter B. von freiem S; in beiden Fällen entsteht wieder Cyanursäure. Da nun dieses Trichloriminoderivat leicht aus Cyanuraten entsteht u. leicht auch wieder in Cyanursäure zurückverwandelt werden kann, so erscheint der Schluſs

berechtigt, daſs auch die Cyanursäure und ihre Salze Imino- und nicht Hydroxyverbb. sind und bei Annahme der Ringstruktur durch folgende Formeln dargestellt werden können:



Ein analoges Studium des Verhaltens des Cyanurchlorids und -bromids zeigt, daſs in diesen Verbb. das Halogen an Kohlenstoff u. nicht an Stickstoff gebunden ist.

In einer an die Arbeit sich anschlieſsenden Diskussion erklärte **Lapworth**, daſs man aus der Konstitution der Chlorderivate noch nicht auf die gleiche Struktur der SS. schlieſsen dürfe. Die Folgerung, daſs ein substituierendes Atom oder eine Gruppe die ursprünglich von dem substituierten Atom besetzte Stellung einnimmt, kann bei einem Molekül von labilem Charakter durchaus nicht mit Sicherheit gezogen werden. Ebenso meint **Dunstan**, daſs die Tautomerie der Cyanderivate es unmöglich macht, ihnen eine alle Rkk. hinreichend erklärende Formel zuzuschreiben. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 5—8. 22/1. [16/1.*].) FAHRENHORST.

A. Senier u. T. Walsh, *Die Polymerisation der Cyansäure: Cyanursäure und Cyamelid.* Bei der Polymerisation der flüssigen Cyansäure wird nicht allein Cyamelid, sondern auch Cyanursäure gebildet; beide können durch Behandlung mit W. getrennt werden. Reines *Cyamelid* löst sich bei 15° in W. zu 0,01%, *Cyanursäure* aber zu 0,145—0,16%. PCl_5 wirkt auf Cyamelid nicht ein. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 13. 22/1. [16/1.*].) FAHRENHORST.

B. Dybowski und **A. Hantzsch**, *Über die angebliche Isomerie der Diazothiosulfonate.* TROEGER und EWERS (J. pr. Chem. [2] **62**. 369; C. **1901**. I. 173) geben an, daſs die benzolthiosulfonsauren Diazosalze sich aus der krystallinischen in eine amorphe Modifikation verwandeln. Die am *benzolthiosulfonsauren β-Naphtyldiazonium* vorgenommene Prüfung ergab aber, daſs das als besondere Modifikation angesehene amorphe Prod. ein Gemenge von Schwefel mit *Naphtylazophenylsulfon*, $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, ist; gelbbraune Krystalle, ll. in Ä., Bzl., A., wl. in Lg., zersetzt sich bei 96°. Ebenso zerfällt das benzolthiosulfonsaure p-Bromdiazonium in Schwefel und p-Bromazophenylsulfon, F. 113°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 268—71. 18/1.) BODLÄNDER.

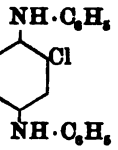
W. Fahrion, *Zur Kenntnis des Kolophoniums.* 2. Nachtrag. (Vgl. S. 121.) Vf. weist den Vorwurf von DIETERICH (Z. f. angew. Ch. **13**. 1283), er hätte dessen Arbeiten negiert, zurück. Vf. hat die Zus., DIETERICH die Analyse des Kolophoniums behandelt. Dagegen hat Vf. leider Arbeiten von SCHKATELOFF nicht gekannt und daher nicht berücksichtigt, welche für das Thema von Wert sind. Vf. glaubt, daſs die von SCHKATELOFF für $C_{20}H_{30}O_2$ angesehenen SS. auch nur mit Autoxydationsprodd. verunreinigte SS. von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ waren, hält aber gleichfalls die Ansicht für plausibel, daſs alle in den gewöhnlichen Fichtenharzen vorkommenden SS. Isomere der Sylvinsäure sind. (Z. f. angew. Ch. **15**. 83—84. 28/1.) WOY.

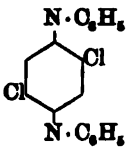
B. Bandrowski und **A. Prokopeczko**, *Über die Wirkung des Chlorwasserstoffs auf Biphenylparazophenylen. Diphenyl-p-azophenylen*, $C_6H_4(N \cdot C_6H_5)_2$ (vergl. BANDROWSKI, Anzeiger der Akad. d. Wiss. zu Krakau **1893**; C. **94**. I. 680) reagiert in mancher Beziehung analog dem Chinon, so auch gegen Chlorwasserstoff. Beim Einleiten von trockenem HCl in die k. Benzollsg. des Diphenylazophenylens bildet sich zuerst ein dunkelblauer, schleimiger Nd. (chinhydronähnliche Verb.?), der bei weiterer Einw. in ein dunkelgraues Gemisch von Chloriden übergeht. Diese werden

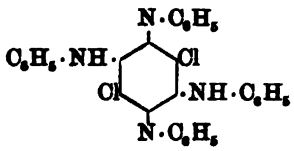
durch sd. Bsl. und sd. W. zerlegt u. liefern neben Diphenyl-p-phenylendiamin zwei *Diphenyldichlor-p-phenylendiamine*, die nach der Gleichung:

$$2C_6H_4(N\cdot C_6H_5)_2 + 6HCl = C_6H_4(NH\cdot C_6H_5\cdot HCl)_2 + C_{18}H_{14}Cl_2N_2\cdot 2HCl$$

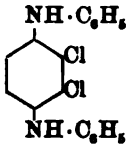
entstehen. — *α-Diphenyldichlor-p-phenylendiamin*, $C_{18}H_{14}N_2Cl_2$ = I. Krystalle aus verd. A. F. 157°. Liefert über die Nitrosoverb. *α-Diphenyldichloraxophenylen*, $C_{18}H_{12}N_2Cl_2$ = II. Prachtvoll rote Krystalle. F. gegen 220°. Wird durch Anilin übergeführt in das *Dichloraxophenin*, $C_{30}H_{20}N_4Cl_2$ = III.

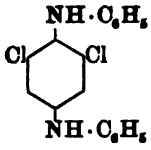
I. 

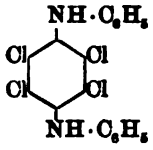
II. 

III. 

β-Diphenyldichlor-p-phenylendiamin, $C_{18}H_{14}N_2Cl_2$ = IV. Krystalle aus verd. A. F. 106°. Läfst sich durch die Nitrosoverb. verwandeln in *β-Diphenyldichlor-p-axophenylen*, $C_{18}H_{12}N_2Cl_2$. Prachtvoll rote Krystalle. F. gegen 220°. Liefert mit Anilin kein Azophenin, hat also die Chloratome nicht in p-Stellung. Aus beiden Diphenyldichlorazophenylenen erhält man durch trockenen Chlorwasserstoff viel Schmiere u. neben den Chlorhydraten der entsprechenden Diphenyldichlor-p-phenylendiamine das gleiche *Diphenyltetrachlor-p-phenylendiamin*, $C_{18}H_{12}N_2Cl_4$ = V. Farblose Krystalle.

IV. 

oder 

V. 

In den gewöhnlichen Mitteln wl. Sehr schwache Base. Läfst sich nicht in ein Azophenylen überführen. (Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau **1901**. 441—43. [November 1901.]; Sep. vom Vf.) RASSOW.

A. Senier und **W. Goodwin**, *Die Einwirkung von Methylenjodid auf Aryl- und Naphtylamine: Diarylmethylendiamine, Akridine und Naphtakridine.* Die bei der Einw. von Methylenjodid auf Arylamine früher erhaltenen Verbb. (J. Chem. Soc. London **72**. 254; C. **1901**. I. 384. 568) wurden als Arylmethylendiamine angesehen. Das Studium dieser Verbb. zeigte nun, dafs bei der Rk. mit Anilin, den Toluidinen und Xylidin wirklich solche Diamine entstehen. Dagegen erwies sich die mit *ψ*-Cumidin entstehende, schön krystallisierende, gelbe Verb. als ein Kondensationsprod. Und ihre Analyse, ihre Dampfdichte, die Fluoreszenz ihrer Lsgg. und die Analogie ihrer B. mit der Anthracensynthese von FRIEDEL und CRAFTS und der Akridinsynthese von BERNTHSEN und BENDER erweist sie als Hexamethylakridin. Diese Ansicht wird durch das ganz analoge Verhalten des *α*- und *β*-Naphtylamins gegen Methylenjodid bestätigt. Hierbei wurden ähnliche Verbb. erhalten, und die *β*-Verb. erwies sich als identisch mit dem bekannten *β*-Naphtakridin.

Es wurden die folgenden Verbb. dargestellt: *Diphenylmethylendiamin*, $CH_2(NH\cdot C_6H_5)_2$, dunkelgelbes Pulver, F. 65—67°; Chloroplatinat, $(C_{18}H_{14}N_2)H_2PtCl_6$, olivengrünes Pulver. — *Dicarbanilidodiphenylmethylendiamin*, $CH_2(NC_6H_5\cdot CO\cdot NHC_6H_5)_2$. — *Ditolylmethylendiamine*, $CH_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$: *o-Derivat*, farblose Krystalle, F. 156 bis 157°; *p-Derivat*, hellgelbe Krystalle, F. 149—150°; *m-Derivat*, gelb, amorph. — *Dixylylmethylendiamin*, $CH_2[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$, hellgelbe, breitblätterige Krystalle, F. 127—128°; Chloroplatinat, $(C_{17}H_{22}N_2)H_2PtCl_6$, goldgelbes Pulver. — *Dicarbanilidocarbanilidodixylylmethylendiamin*, $CH_2\{N[C_6H_3(CH_3)_2]\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH(C_6H_5)\}_2$,

gelblichweiſse, wachsähnliche Substanz, die in farblosen Nadeln vom F. 203° krystallisiert.

Hexamethylakridin, $[C_6H(CH_3)_3]<\begin{matrix}CH\\ |\\ N\end{matrix}>[C_6H(CH_3)_3]$, feine, gelbe Nadeln, F. 221 bis 222°, sublimiert leicht, bildet fluoreszierende Lsgg. Pikrat, $(C_{19}H_{21}N)C_6H_2(NO_2)_3\cdot OH$, feine, braune, federartige Krystalle, F. 200—202°. Nitrat, $(C_{19}H_{21}N)HNO_3$, hellscharlachrote Nadeln, F. 163—164° unter Zersetzung. Chloroplatinat, $(C_{19}H_{21}N)_2\cdot H_2PtCl_6$, scharlachrote Nadeln. Chloroaurat, $(C_{19}H_{21}N)HAuCl_4$, gelbes Pulver. Merkurichloridverb., $(C_{19}H_{21}N)HgCl_2$, dunkelrote, gelb schimmernde, glänzende Nadeln. Dichromat, $(C_{19}H_{21}N)H_2Cr_2O_7$, dunkelrote Krystalle. Es werden ferner noch das Sulfat, Chlorhydrat und Nitrit beschrieben, ebenso wie *Äthylhexamethylakridiniumjodid*. — *Dinitrohexamethylakridin*, $C_{19}H_{19}(NO_2)_2N$, gelbes Pulver, F. 85—87°. — *Tribromhexamethylakridin*, $[C_6Br(CH_3)_3]<\begin{matrix}CBr\\ |\\ N\end{matrix}>[C_6Br(CH_3)_3]$, rote Substanz.

α-Naphtakridin, $(C_{10}H_6)<\begin{matrix}CH\\ |\\ N\end{matrix}>(C_{10}H_6)$, hellgelbe Krystalle, F. 173°, sublimiert und bildet fluoreszierende Lsgg. Chloroplatinat, $(C_{21}H_{13}N)_2H_2PtCl_6\cdot 2H_2O$. Pikrat, $(C_{21}H_{13}N)C_6H_2(NO_2)_3OH$, scharlachrote Nadeln, F. 176—178°. — *Mononitro-α-naphtakridin*, $C_{21}H_{12}(NO_2)N$, F. 105—107°. — *β-Naphtakridin*, $(C_{10}H_6)<\begin{matrix}CH\\ |\\ N\end{matrix}>(C_{10}H_6)$, gelbe Nadeln, F. 215,5°; es sublimiert, bildet fluoreszierende Lsgg. und erwies sich identisch mit der von Reed dargestellten Verb. (J. pr. Chem. **34** 160; **35**. 298; C. **86**. 804; **87**. 533). Chloroplatinat, $(C_{21}H_{13}N)_2H_2PtCl_6\cdot 2H_2O$, gelbes Pulver.

Vff. behalten sich das weitere Studium der Konstitution und Eigenschaften des Hexamethylakridins und α-Naphtakridins vor. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 12—13. 22/1. [16/1.*].) Fahrenhorst.

A. G. Perkin, *Myricetin. Teil II.* Das lufttrockene *Myricetin* (J. Chem. Soc. London **69**. 1287; C. **96**. II 669) hat die Formel $C_{15}H_{10}O_8\cdot H_2O$, ist bei 160° wasserfrei und schm. bei ca. 357°. Die früher durch Einw. von Brom erhaltene Verb. ist *Tetrabrommyricetin*, $C_{15}H_6O_8Br_4$, und geht durch Jodwasserstoffsäure in Myricetin über. — *Myricetinpentamethyläther*, $C_{15}H_5O_3(OCH_3)_5$, F. 138—139°, bildet ein *Monoacetylderivat*, $C_{15}H_4O_3(OCH_3)_5(C_2H_3O)$, farblose Nadeln, F. 167—170°, und liefert bei der Zersetzung Gallussäuretrimethyläther und Phloroglucinmonomethyläther. Der letztere wurde durch sein Diazobenzolderivat vom F. 250—252° identifiziert. — *Myricetinhexaäthyläther*, $C_{15}H_4O_2(OC_2H_5)_6$, bildet fast farblose Nadeln vom F. 149 bis 151° und liefert bei der Zers. Gallussäuretriäthyläther und wahrscheinlich Phloroglucindiäthyläther (das Azobenzolderivat der letzteren Verb. bildet gelbe Nadeln und schm. bei 163—165°). — *Acetylmyricetin* schm. bei 211—212° und nicht, wie früher angegeben, bei 204—206°.

Ein neues Glucosid, *Myricetrin*, findet sich in der Rinde von Myrica nagi. Es besitzt lufttrocken die Zus. $C_{21}H_{22}O_{13}\cdot H_2O$, bei 160° $C_{21}H_{22}O_{13}$ und bildet hellgelbe Blättchen vom F. 199—200°. Es gleicht sehr dem Quercitrin und wird durch S. in Myricetin und Rhamnose gespalten nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{22}O_{13} + H_2O = C_{15}H_{10}O_8 + C_6H_{14}O_6.$$

(Proceedings Chem. Soc. **18**. 11. 22/1. [16/1.*].) Fahrenhorst.

Edmund Springer, *Die Perforation der Alkaloide aus alkalischen Flüssigkeiten.* Zur Extraktion von Alkaloiden, welche sich zum Teil in Lsg., zum Teil schon in suspendierter Form in einer Fl. befinden, eignet sich die Verwendung von Chlf. in einem Perforationsapp. In das Lösungsmittel geht das Alkaloid dabei quantitativ

über. Abweichungen waren nur für das Morphin, das in reines Chlf. sehr schwer übergeht und besser nach dem Ausfällen mit NH_3 durch ein mit 10% A. versetztes Chlf. extrahiert wird, zu konstatieren. Bei einigen Alkaloiden (Veratrin, Codeïn) muſs man einen Überschuſs von Alkali vermeiden. (Pharm. Ztg. **47**. 82—83. 29/1.)

PROSKAUER.

Theodor Panzer, *Beiträge zur Kenntnis von der Widerstandsfähigkeit der Pflanzenalkaloide gegen Fäulnis.* Vf. hat in zwei Fällen aus 6 Monate lang der Fäulnis ausgesetzten Leichenteilen unverändertes Morphin als salzsaure Verb. in reinem Zustande abzuscheiden vermocht. Somit kann Morphin einige Monate lang der Fäulnis widerstehen. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **5**. 8—10. 1/1. Univ.-Lab. f. med. Chem. in Wien.) WOY.

J. Gadamer, *Über Corydalisalkaloide.* Es sind bis jetzt folgende fünf Alkaloide in den Wurzelknollen von Corydalis cava aufgefunden worden: Corydalin, Corybulbin, Corycavin, Bulbocapnin, Corytuberin. Auſserdem ist von MERCK noch das amorphe Corydin, welches jedoch ein Gemenge ist, nachgewiesen worden (vgl. MERCK, Arch. der Pharm. **1893**. 133; C. **93**. I. 352. — SCHMIDT und dessen Schüler, Arch. der Pharm. **236**. 212; C. **98**. II. 114. — DOBBIE u. LANDER, J. Chem. Soc. London **75**. 670; C. **99**. II. 391. — Dieselben S. 356. — GADAMER, BRUNS, Arch. der Pharm. **239**. 39; C. **1901**. I. 633). Da die Mitteilungen über diese Alkaloide in mancher Beziehung — namentlich bezüglich des quantitativen V. in der Wurzel — voneinander abweichen, so hat Vf. eine erneute eingehende Durchforschung dieses Gebietes unternommen. Nach einem wesentlich modifizierten Verf. gelang es, nicht nur die Ausbeute an kryst. und amorphen Alkaloiden bedeutend zu erhöhen (auf 0,5%), sondern auch noch drei neue charakterisierte krystallinische Basen, *Isocorybulbin*, *Corycavamin*, *Corydin*, aufzufinden.

Darstellung der Alkaloide. Die zerkleinerten Wurzelknollen werden in einem LENZ'schen App. mit 94%igem A. völlig extrahiert (Dauer 3—4 Wochen für 10 kg), der nach Abdest. des A. mit Essigsäure stark angesäuerte Extrakt allmählich auf das doppelte Gewicht der angewandten Knollen mit W. verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird mit dem halben Volum Ä. geschüttelt, dann mit NH_3 alkalisiert und sofort von neuem bis zur Lsg. der Alkaloide, welche sehr schnell erfolgt, geschüttelt. Hierbei scheiden sich nur geringe Mengen schwarzes Harz ab, aus denen durch Lösen in Chlf. und Schütteln mit salzsaurem W. etc. noch mechanisch eingeschlossenes Bulbocapnin gewonnen werden kann. Von der ammoniakal. wss. Fl. wird die äth. Alkaloidlsg. möglichst rasch getrennt, weil die am schwersten l. Alkaloide nach kurzer Zeit aus dem Ä. auskrystallisieren. Die wss. Lsg. enthält das in Ä. unl. *Corytuberin*, welches man durch Eindampfen der Lsg. zum Sirup, Schütteln mit etwas NH_3 u. Chlf., wobei die Base sich zusammenballt, isoliert. Aus der Ätherlsg. fällt teils direkt, teils durch Konzentrieren ein Alkaloidgemisch (F. 160 bis 180°) aus, welches durch Auskochen mit zur Lsg. ungenügenden Mengen A. in die kryst. Basen Corydalin, Bulbocapnin, Corycavin, Corybulbin zerlegt wird. Die sirupdicken Mutterlaugen dieser Ausscheidung scheiden bei freiwilligem Verdunsten fast reines Corydalin reichlich ab. Schlieſslich bleibt ein amorphes Basengemisch übrig (Corydin MERCK?), aus welchem durch eine mühsame fraktionierte Salzbildung (HBr-, HCl-Salze, zuletzt Rhodanverbb.) auſser den zuerst schon erhaltenen Basen noch gewonnen werden: Isocorybulbin, Corycavamin, Corydin, eine mit Corydalin nicht identische kryst. Base vom F. 135°, und zwei amorphe Basen. Je nach ihrer Basizität teilt Vf. die kryst. Corydalisalkaloide in drei Gruppen ein: 1. Corydalingruppe (schwache, wahrscheinlich quaternäre Basen, mit alkoh. Jodlsg. berberinartige Verbb. gebend: Corydalin, Corybulbin, Isocorybulbin). — 3. Corycavingruppe (mittelstarke Basen, unbeständig gegen Jodlsg.: Corycavin, Corycavamin). —

3. Bulbocapningruppe (relativ starke Basen, geben mit Jodlsg. nicht isolierbare Oxydationsprodd.: Bulbucapnin, Corydin, Corytuberin).

Verhalten der Corydalisalkaloide gegen alkoh. Jodlösung. Mitbearbeitet von **H. Ziegenbein.** Verschiedene Corydalisalkaloide (Corydalingruppe) gehen ebenso wie einige dem Berberin nahestehende Alkaloide mit alkoh. Jodlsg. in analoge, um vier H ärmere „Dehydroderivate" über. Der Wert dieser Rk. ist für Untersuchungszwecke immerhin ein nur relativer, weil Jod mit A. ebenfalls reagiert, so daſs ein Verbrauch von Jod auch da zu konstatieren ist, wo die Corydalisbase (z. B. Corycavin) nicht ohne weiteres mit Jod reagiert. Die Reaktionsfähigkeit des Jods mit A. wird jedoch durch die Ggw. von HJ fast aufgehoben. Da nun bei der Abspaltung von H aus den mit alkoh. Jod reagierenden Corydalisalkaloiden HJ gebildet wird, so wird der durch die Einw. des Jods auf den A. verursachte Fehler verringert, und entspricht hier die verbrauchte Jodmenge ziemlich gut 4 Atomen H.

Corydalingruppe. 1. *Corydalin* (von **H. Wagner**). Verss., das stark rechtsdrehende natürliche Corydalin zu inaktivieren (mit Pyridin, 50%ig. H_2SO_4, konz. H_2SO_4), waren erfolglos. 24-stündiges Stehen der Base mit der 10-fachen Menge konz. H_2SO_4 giebt eine *Corydalinsulfosäure*, $C_{22}H_{26}(SO_3H)NO_4$, weiſse, rechtsdrehende Schuppen aus A., F. über 260°, wl. in h. W. Auch die Bemühungen, das durch Reduktion von Dehydrocorydalinhydrojodid mit Zink und H_2SO_4 nach Ziegenbein und Martindale (l. c.; aus den Mutterlaugen läſst sich noch Alkaloid gewinnen) dargestellte *inaktive Corydalin* vom F. 134—135° mittels Weinsäure oder o-Bromcamphersulfonsäure (vgl. Pope u. Peachey, Proceedings Chem. Soc. **1897/98.** Nr. 194. 122; C. **98.** II. 116), bezw. deren NH_4-Salz in die aktiven Komponenten zu spalten, waren ohne Erfolg. Hiernach ist das i-Corydalin kein einfaches Gemisch von d- u. l-Corydalin. Bei der Darst. des i-Corydalins vom F. 134—135° wurde in einigen Fällen ein inaktives Corydalin vom F. 156—157° in geringer Menge gewonnen.

Inaktives Corydalin vom F. 158—159°, $C_{22}H_{27}NO_4$ (mitbearbeitet von **H. Ziegenbein**). Die Bedingungen, unter denen dieses schon von Wagner (s. oben) beobachtete zweite inaktive Alkaloid bei der Reduktion des Dehydrocorydalinhydrojodids entsteht, sind noch nicht genauer ermittelt worden. Man isoliert dasselbe aus der Reduktionsfl. (falls sich überhaupt etwas gebildet hat), indem man dieselbe mit starker NH_3-Fl. bis zur Lsg. des zunächst gefällten $Zn(OH)_2$ versetzt und ausäthert. Beim Abdestillieren des Ä. scheidet sich die neue inaktive Base gegen Ende pulverig oder in Krusten aus, während das gleichzeitig vorhandene i-Corydalin vom F. 134 bis 135° sich nicht ausscheidet, sondern erst aus alkoh. Lsg. auskrystallisiert. Auf Grund theoretischer Erwägungen unter Berücksichtigung der mutmaſslichen Konstitutionsformel für Corydalin rechnen Vff. das inaktive Corydalin vom F. 134—135° zum Typus Traubensäure-i-Weinsäure (= i-Corydalin) und das andere inaktive vom F. 158—159° zum Typus Traubensäure allein (= r-Corydalin). Es ist auch thatsächlich gelungen, das r-Corydalin mit Bromcamphersulfosäure zum kleinen Teil in ein rechts- und linksdrehendes Salz zu zerlegen.

2. *Isocorybulbin*, $C_{21}H_{25}NO_4$ (mitbearbeitet von **H. Ziegenbein**), wird bei der fraktionierten Ausschüttelung der amorphen Basen als in W. swl. salzsaures Salz erhalten. Das daraus durch NH_3 abgeschiedene schwach basische Alkaloid krystallisiert aus A. in weiſsen, voluminösen, sehr lichtempfindlichen Blättchen, F. 179—180°, swl. in A. Das Isocorybulbin hat drei $-OCH_3$-Gruppen; bei der Zeisel'schen Bestimmung entsteht durch die Einw. der HJ eine kryst. Verb. $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot HJ$ (?). Mit alkoh. Jodlsg. wird eine berberinartige gelbe Verb. gebildet. Die bedeutende Ähnlichkeit der Isobase mit dem Corybulbin kommt in der fast gleichen Drehung (Isocorybulbin $[\alpha]_D^{20} = +299{,}8°$) und dem gleichen Verhalten beider Basen gegen konz. H_2SO_4, konz. HNO_3, Fröhde's und Mandelin's Reagens zu Ausdruck. Mit Erdmann's Reagens giebt die Isoverb. dagegen eine schwach meergrüne Färbung.

(Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. **240**. 19—52. 17/1. 1902. [18/11. 1901.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

K. S. Iwanoff, *Über die Zusammensetzung der Eiweifsstoffe und Zellmembranen bei Bakterien und Pilzen.* Die möglichst isolierten Bakterien, resp. Pilze, wurden mit einer konz. Lsg. von Kupferacetat übergossen, nach 1—2 Stunden wurde die Fl. mit Kalilauge versetzt und nach weiteren 12—24 Stunden die Biuretrk. darbietende Lsg. von einem $Cu(OH)_2$ enthaltenden Nd. abgegossen. Die Fl. diente zur Darst. der Eiweifskörper, welch' letztere durch Essigsäurezusatz ausgefällt wurden, der Nd. dagegen (nach Auflösung des $Cu(OH)_2$ u. der Hemicellulosen mittels verd. HCl) zur Gewinnung der Zellmembranen, die ungel. zurückblieben. Untersucht wurden die Pilze: Aspergillus niger, Boletus edulis, Claviceps purpurea und die Bakterien: Bacillus Megatherium, Bac. Anthracis, Staphylococcus pyogenes aureus. — Bei allen diesen Objekten erwiesen sich die nach dem angegebenen Verff. erhaltenen Eiweifsstoffe — in Übereinstimmung mit den Angaben älterer Untersucher — als *Nukleoproteïde*; dieselben zeigten bei an Kaninchen, Tauben und Fröschen vorgenommener subkutaner Injektion starke toxische Eigenschaften. — Die bei der oben beschriebenen Behandlung ungel. zurückgebliebenen Zellmembranen waren völlig unl. in SCHWEIZER's Reagens, lösten sich dagegen in konz. HCl gröfstenteils auf; aus dieser Lsg. fiel beim Neutralisieren mit Alkalien ein weifsflockiger Nd. aus, der die qualitativen Rkk. des Chitins gab. Die von den Bakterien stammenden Zellmembranen zeigten direkt die elementare Zus. des *Chitins*. Dagegen war bei den aus den Pilzen erhaltenen Zellhäuten der N-Gehalt niedriger als im Chitin; trotzdem hatte der Nd., welcher durch Neutralisation der salzsauren Lsg. dieser Zellhäute mittels Alkali entstand, auch in diesen Fällen den N-Gehalt des Chitins. Dementsprechend wurden bei der hydrolytischen Spaltung aus den Membranen von Aspergillus niger und von Boletus edulis nur etwa 20—40%, aus jenen von Bacillus Megatherium, Bac. Anthracis und Staphylococcus aber ca. 80—90% des Trockengewichtes an *Glucosaminchlorhydrat* krystallisiert erhalten. Somit bestehen die Bakterienzellenmembranen aus Chitin, während die Zellhäute der Hut- und Schimmelpilze daneben noch eine andere, N-freie Substanz zu enthalten scheinen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 524—37. 28/1. St. Petersburg. Pharmak. Lab. d. militär-med. Akademie.) BURIAN.

Oscar Loew, *Einige Bemerkungen über die Zuckerbildung aus Proteïnstoffen.* Da der im Organismus aus dem Eiweifs reichlich entstehende Zucker weder aus den in geringer Menge vorhandenen abspaltbaren Kohlehydratgruppen des Eiweifsmolekülś, noch aus dem Leucin, als Isobutylaminoessigsäure, gebildet werden dürfte, so bleiben nach dem Vf. nur zwei Wege für den Ablauf dieses Vorganges übrig. Entweder werden aus dem Eiweifsmolekül CH(OH)-Gruppen abgespalten, die sich in statu nascendi zu Glucose kondensieren, oder aber es lösen sich vom Eiweifsmolekül Komplexe ab, die leicht (ohne eigentliche Synthese) in Glucose umgewandelt werden können, wobei als Nebenprodd. sehr N-reiche Stoffe entstehen müfsten. — Vf. warnt ferner davor, die durch die Einw. von SS. oder Trypsin erhältlichen Abbauprodd. des Eiweifses als ohne Atomverschiebungen entstandene Produkte einer einfachen hydrolytischen Spaltung zu betrachten. Bezüglich dieser und anderer Überlegungen sei auf das Original verwiesen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 567—74. 28/1. Tokio.) BURIAN.

Arnold Orgler, *Über die Entstehung von Aceton aus krystallisiertem Ovalbumin.* BLUMENTHAL und NEUBERG (Deutsche med. Woch. **1901**; C. **1901**. I. 788) haben aus Gelatine durch Behandlung mit H_2O_2 und einem Eisen- oder Kupfersalz Aceton erhalten. Auf die gleiche Weise gewann Vf. aus krystallisiertem Ovalbumin Aceton,

welches er durch Darst. und Analyse des Aceton-p-nitrophenylhydrazons identifizierte. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 583. 28/1. Berlin. Lab. d. I. med. Klinik und chem. Lab. d. pathol. Inst. d. Univ.) BURIAN.

Physiologische Chemie.

A. G. Perkin und **S. H. C. Briggs**, *Die Farbstoffe des grünen Ebenholzes.* Grünes Ebenholz ist ein bis in die letzte Zeit in England gebrauchtes gelbes Farbholz, wahrscheinlich von Excoecaria glandulosa oder Jacaranda ovalifolia, welches in kleiner Menge zwei krystallinische Farbstoffe, das Excoecarin und das Jacarandin, enthält. *Excoecarin*, $C_{13}H_{12}O_5$, bildet gelbe Nadeln, F. 219—221°, u. ist ein schwacher, substantiver Farbstoff für tierische Faser. Es bildet ein *Tribenzoylderivat*, $C_{13}H_9O_5 \cdot (C_7H_5O)_3$, farblose Nadeln, F. 168—171°, und einen *Dimethyläther*, gelbe Nadeln, F. 117—119°, welche fluoreszierende Lsgg. liefern. Beim Schmelzen mit Alkali entsteht aus Excoecarin Hydrotoluchinon ($CH_3 : O : O = 1 : 2 : 5$) u. die wahrscheinlich aus letzterem gebildete Hydrochinoncarbonsäure. Einw. von Brom in Ggw. von alkoh. Kaliumacetatlsg. führt zur B. von *Excoecaron*, $C_{13}H_{10}O_5$; kupferfarbene Nadeln, F. ca. 250°, welche bei der Reduktion in Excoecarin zurückverwandelt werden. Alkoh. Chinonlsg. liefert eine ähnliche *Verbindung* der Zus. $C_{13}H_{14}O_7$ (?), grüne Blättchen vom F. 190°, welche vielleicht ein Chinhydronderivat darstellt.

Jacarandin, $C_{14}H_{12}O_5$, gelbe Platten vom F. 243—245°, gleicht in seinen Färbeeigenschaften dem Luteolin und liefert ein *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, gelbe Nadeln, F. 192—194°, u. ein *Dibenzoylderivat*, $C_{14}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$, gelbe, prismatische Nadeln, F. 167—169°. Bei Einw. von alkoh. Kaliumacetatlsg. entsteht das K-Salz, $K \cdot C_{28}H_{23}O_{10}$, gelbe Nadeln, u. beim Schmelzen mit Alkali eine sich jedenfalls vom Katechin ableitende Säure.

Das Holz enthält ferner noch zwei orangefarbene Harze, von denen das eine ein gelber Farbstoff ist, während das andere keine färbenden Eigenschaften besitzt. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 11—12. 22/1. [16/1.*].) FAHRENHORST.

P. Mazé, *Über die Assimilation von Milchsäure und Glycerin durch Eurotyopsis Gayoni.* Ebenso wie auf A.-haltiger (vgl. S. 487), gedeiht Eurotyopsis Gayoni auch auf milchsäure-, resp. glycerinhaltiger RAULIN'scher Lsg., doch wird für die Neubildung der gleichen Gewichtsmenge Pilz von der Milchsäure mehr verbraucht, als von Zucker oder Glycerin, und von diesen letzteren mehr als von A. Das Verhältnis der abgegebenen CO_2 zum aufgenommenen O_2 ist bei der Milchsäurekultur dasselbe, wie bei der Zuckerkultur. Offenbar bildet der Pilz aus der Milchsäure ähnlich, wie aus dem Zucker, zunächst A. und CO_2, um dann den ersteren nach vorausgehender Oxydation zu Aldehyd assimilatorisch zu verwerten. Thatsächlich findet man, wenn das Pilzmycel in milchsäurehaltige RAULIN'sche Lsg. gebracht wird, in letzterer nach einiger Zeit A. und Aldehyd, während diese Prodd. in destilliertem W. (d. h. vom hungernden Pilze) nicht gebildet werden. Bei der Glycerinkultur wird für das gleiche Pilzgewicht mehr O_2 aufgenommen, als bei der Zuckerkultur. Die Zus. des Pilzmycels ist bei der Milchsäure- u. Glycerinernährung ganz ähnlich, wie bei dem Wachstum auf Zucker oder A. (vgl. S. 487). — Die Beobachtungen lehren, daſs ein Organismus, der sich aus verschiedenartigen Stoffen aufbauen kann, dieselben stets zunächst in das gleiche Ausgangsmaterial (hier A, resp. Aldehyd) für die weiteren synthetischen Akte überführt, wodurch die Konstanz der Zus. gewährleistet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 240—42. 27/1.) BURIAN.

F. Czapek, *Untersuchungen über die Stickstoffgewinnung und Eiweiſsbildung der Pflanzen.* Je 50 ccm einer Lsg., die in 1 l W. 0,5 g Magnesiumsulfat, 1,0 g

Monokaliumphosphat, 0,5 g Chlorkalium und 0,01 g Ferrosulfat enthielt, wurden entweder zu 4% mit der zu prüfenden N-Verb. oder aber zu 3% mit Rohrzucker und zu 1% mit der betreffenden N-Verb. versetzt und dann mit annähernd gleichen Mengen von Konidien von Aspergillus niger geimpft. Nach 21—22 Tagen wurden die gebildeten Pilzrasen von der Fl. abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Da der N-Gehalt der Pilzrasen, wofern sie sich überhaupt normal entwickeln, bei Ernährung mit den verschiedensten N-Verbb. stets ca. 10—11% der Trockensubstanz beträgt, so kann das Trockengewicht der Pilzernte auch als Maſs der stattgehabten Proteïnsynthese gelten. — Aus den Verss. des Vf.'s ergiebt sich nun zunächst, daſs die untersuchten organischen N-Verbb. stets nur bei Zuckerzusatz ihren vollen Nährwert entfalten, und ferner, daſs die gröſsten Pilzernten bei Darreichung der Aminosäuren (der Essigsäure- und Oxalsäurereihe) erzielt werden, während die Säureamide (abgesehen von dem sehr gut wirkenden Acetamid) und noch mehr die Säurenitrile weniger ergiebige Ernten liefern. Folgende aufsteigende Nährwertskala läſst sich aufstellen:

Essigsäurereihe: Ammonsalz, Nitril, Amid der Säure, Ammonsalz der zugehörigen Oxysäure, Aminosäure.

Oxalsäurereihe: Nitril, Amid, Ammonsalz der Säure, Ammonsalz der zugehörigen Oxysäure, Aminosäure.

Die höheren Aminosäuren wirken alle ungefähr gleich günstig. Carbaminsäure (als Äthylurethan) und Harnstoff, der ja als Amid der letzteren betrachtet werden kann, sind indessen nur etwa halb so wertvolle Nährstoffe, wie die höheren Aminosäuren. Biuret wirkt ebensogut, Guanidin besser, Kreatin schlechter als Harnstoff, Thioharnstoff ist dagegen gänzlich unbrauchbar. Methylglykokoll (Sarkosin) steht dem Glykokoll an Wirksamkeit nach, Trimethylglykokoll (Betaïn) bewirkt die B. einer konidienarmen gelbgefärbten Pilzdecke. Tyrosin wirkt ebensogut wie Alanin. Das wichtigste Ergebnis der Versuche ist, daſs der Pilz zwar leicht aus beliebigen Aminosäuren das komplexe Eiweiſsmolekül, aber schwer aus anderweitigen N-Verbb. die zur Eiweiſssynthese erforderlichen Aminosäuren bilden kann. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 538—60. 28/1. Prag.) BURIAN.

Fr. Pröscher, *Zur Kenntnis des Krötengiftes.* Die Haut von Bombinator igneus und Bufo cinereus wurde mit Glaspulver zu einem Brei verrieben, der mit physiologischer NaCl-Lsg. versetzt wurde. Die abfiltrierte u. zentrifugierte schwach saure Fl. wurde auf ihre hämolytischen Eigenschaften untersucht. — Der die letzteren verursachende Stoff, den Vf. als *Phrynolysin* bezeichnet, wird durch Erwärmen auf 56°, Stehenlassen am Lichte, Zusatz von A., Ä., Chlf., SS., Lauge, Pepsin- und Trypseinwirkung zerstört, durch Eintrocknen geschwächt und hält sich am besten beim Aufbewahren mit Toluol im Eisschrank. Das Phrynolysin dialysiert nicht. — Zur Unters. seiner hämolytischen Wirkungen dienten 5%ige Aufschwemmungen von Blut in physiolog. NaCl-Lsg. Am stärksten wird Hammelblut, gar nicht Frosch- u. Krötenblut gel. Um 1 l Hammelblut komplett zu l., genügt eine Menge von Krötenhautextrakt, welche 3 mg organischer Substanz und wohl kaum mehr als 0,3 mg reines Phrynolysin enthält. — Normale Wirbeltiersera besitzen keine Antikörper gegen das Phrynolysin; dagegen bilden Kaninchen, denen allmählich steigende Dosen von Phrynolysin injiziert worden sind, etwa vom 14. Tage ab ein Antitoxin, welches die Auflösung von Hammelblut durch das Phrynolysin verhindert. Das letztere verhält sich somit, wie ein echtes Toxin. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 575—82. 28/1. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. exper. Therapie.) BURIAN.

A. Bellocq, *Albumin als normaler Bestandteil des Harnes.* Alle animalischen Fll. sind eiweiſshaltig, nur der Harn soll hiervon eine Ausnahme machen. Vf. geht

von der Überzeugung aus, daſs auch der Harn ein Eiweiſs als normalen Bestandteil enthält. Nimmt man einen ganz klaren Harn, der nicht die geringsten pathologischen Merkmale zeigt, und versetzt von ihm in einem Reagensglas 50 ccm mit 7 ccm einer gesättigten Citronensäurelsg. und 3 ccm des TANGRET'schen Reagenzes, so erscheint die Fl. noch klar. Überschichtet man aber dieses Gemisch ganz vorsichtig mit reinem Harn, so zeigt sich die untere Fl. doch ganz merklich gegen die obere getrübt. Beim Einstellen in W. von 80° verstärkt sich der Unterschied. Ursache der Trübung ist nun nach Vf.'s Ansicht das normale Harneiweiſs.

Läſst man den in 24 Stunden ausgeschiedenen normalen Harn 12 Stunden mit 0,5 g MnO_2 stehen, so scheidet sich das Eiweiſs und der gröſsere Teil der Harnsäure ab. Versetzt man den Bodensatz mit einer gesättigten Lsg. von SO_2 und einer Citronensäurelsg., welche 30% A. von 85° enthält, so entfärbt sich der Nd., erscheint als weiſslicher Schleim und giebt wiederum das normale Harneiweiſs mit Harnsäure verunreinigt.

Zu 500 ccm Harn giebt man einen sehr schwachen Überschuſs carbonatfreier alkoh. KOH und fügt, sobald sich der entstandene Nd. gut abgesetzt hat, allmählich 20 g Citronensäure in groſsen Krystallen hinzu. Man kann bei diesen Verss. die Ausscheidung des normalen Harneiweiſses sehr schön verfolgen. Als schärfstes Reagens hat sich aber eine Mischung von 5 g Tannin, 10 ccm Eg. und 100 ccm A. von 60° Q. S. erwiesen. Über dessen Anwendung wird Vf. später berichten. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 12—16. 15/1.) WOY.

Justus Gaule, *Die Blutbildung im Luftballon*. Bei zwei Ballonfahrten stellte Vf. an sich selbst u. an zwei anderen Versuchspersonen fest, daſs in groſsen Höhen (über 4000 m) die Zahl der roten Blutkörperchen erheblich vermehrt, die Hämoglobinmenge dagegen bedeutend vermindert ist. Die Vermehrung der Blutkörperchen beruht nicht auf einer höheren Konzentration des Blutes, da dessen spezifisches Gewicht unverändert bleibt, noch auch auf Veränderungen der Blutkörperchenverteilung innerhalb der Gefäſse, wie schon aus der gleichzeitigen Abnahme des Hämoglobingehaltes hervorgeht, noch endlich auf einer Einw. des Luftdruckes auf die ZEISS'sche Zählkammer, was Vf. durch besondere Verss. gegen GOTTSTEIN u. SCHRÖDER nachweist: sie ist vielmehr der Ausdruck einer wirklichen Neubildung roter Blutkörperchen. Dies wird dadurch bestätigt, daſs das Blut reichlich kernhaltige rote Blutkörperchen (Jugendformen) enthält, die sich zum Teil in verschiedenen Stadien der Kern- und Zellteilung befinden. Die neugebildeten Blutkörperchen zeigen die Neigung, beim Eintrocknen auf dem Deckglas ihr Hämoglobin abzugeben, welches sich öfters in Form von Krystallen zwischen den Blutkörperchen verstreut findet. — Mit der Rückkehr in die Tiefe stellt sich der Normalzustand des Blutes alsbald wieder ein. (PFLÜGER's Arch. **89**. 119—53. 31/1. Zürich. Physiolog. Inst.) BURIAN.

Ernst Pommerrenig, *Über Guanidinzersetzung im Tierkörper*. Zur *quantitativen Bestimmung des Guanidins im Harne* wurde der letztere mit neutralem, dann mit basischem Bleiacetat ausgefällt, das Blei mit H_2S, dieser mittels eines Luftstromes entfernt und das mit NaOH neutralisierte Filtrat mit dem gleichen Volum einer kaltgesättigten Pikrinsäurelsg. gefällt; der Nd. von Guanidinpikrat wurde durch verd. H_2SO_4 zersetzt, die Pikrinsäure mit Chlf. ausgeschüttelt und in der wss. Guanidinsulfatlsg. der N-Gehalt bestimmt. Dies Verf. lieferte sowohl bei reinen Guanidincarbonatlsgg., wie auch bei Harn, welchem Guanidincarbonat zugesetzt worden war, gute Resultate. Normaler Harn enthält kein (mittels obiger Methode nachweisbares) Guanidin. — Durch das geschilderte Verfahren wurde festgestellt, daſs bei Kaninchen, Hunden und Hähnen von verfüttertem u. subkutan injiziertem Guanidincarbonat kleinste Dosen (0,05 g pro Kilogramm) vollständig, kleine (0,1 g) gröſstenteils,

dagegen ansehnliche, der toxischen Grenze sich nähernde Dosen (0,3—0,5 g) nur kleinstenteils ausgeschieden werden. Das nicht eliminierte Guanidin scheint nicht einer Zers. (unter Harnstoffbildung) zu unterliegen; wenigstens wird Guanidin durch Schütteln mit überlebenden Organbreien bei 40° C. nicht angegriffen. Wahrscheinlich ist also Guanidin im Tierkörper ebensowenig zersetzlich, wie Kreatin u. wie — nach eigenen Verss. des Vf.'s — *Methylguanidin*. — Da, wie erwähnt, kleine Guanidinmengen im Harne vollständig wiedergefunden werden, normaler Harn aber, wie gleichfalls bereits bemerkt, keine Spur von Guanidin enthält, so ist es sehr unwahrscheinlich, daſs Guanidin im intermediären Stoffwechsel (etwa aus dem Argininkomplex des Eiweiſsmoleküls) entsteht — eine Vermutung, die bekanntlich KUTSCHER auf Grund seiner Erfahrungen über die Oxydation des Arginins (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 276 u. 413; C. **1901**. I. 1205 u. II. 200) ausgesprochen hat. — In gröſseren Dosen entfaltet Guanidincarbonat bei Kaninchen erhebliche Giftwirkungen: nach einem längeren Inkubationsstadium kann unter Krämpfen der Tod eintreten. Während somit der Ersatz des O-Atoms des Harnstoffs durch die NH-Gruppe die Toxizität erheblich steigert, sind *Benzamidin* und *Acetamidin* kaum giftiger als Benzamid u. Acetamid, obgleich die erstgenannten aus den letzteren Verbb. gleichfalls durch den Austausch eines O-Atoms gegen eine Imidgruppe entstehen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 561—66. 28/1. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Universität.) BURIAN.

L. Vaudin, *Über eine besondere Rolle der Kohlehydrate bei der Ausnutzung der unlöslichen Salze durch den Organismus*. Vf. hatte aus früheren Unterss. den Schluſs gezogen, daſs die Alkalicitrate des Milchserums es sind, welche die Erdphosphate darin in Lsg. halten, und zwar geschieht dies durch die Ggw. von Milchzucker. Die Lsgg. von Erdphosphaten in Alkalicitraten und Milchzucker trüben sich beim Erhitzen auf 70—80°; der Nd. l. sich aber wieder beim Erkalten auf. L. Mineralsalze modifizieren je nach ihrer chemischen Natur die Stabilität der Lsgg.

Die gleiche Rolle, wie der Milchzucker, spielen noch andere Kohlehydrate; den Citraten analog verhalten sich die Tartrate und Malate, nur ist ihr Lösungsvermögen geringer, als dasjenige der ersteren. Die bernsteinsauren und carballylsauren Salze besitzen keine lösende Kraft.

Vf. untersuchte früher die Bedingungen, unter denen sich die Wanderung der Erdphosphate in den Pflanzen vollzieht (Ann. Inst. Pasteur **9**. 636; C. **95**. II. 681), und kommt jetzt zu der Frage, wie sich die Auflösung derselben während des Verzuckerungsprozesses der Stärke durch den Speichel verhält. Versuche nach dieser Richtung zeigten, daſs während dieses Prozesses mehr als die doppelte Menge von Mineralsubstanzen gel. werden können. Parallel mit dem Vorschreiten der Hydrolyse der Stärke vermehrte sich auch das Lösungsvermögen der Fl. dem Calciumphosphat gegenüber. (Ann. Inst. Pasteur **16**. 85—93. 25/1.) PROSKAUER.

Raphael Dubois, *Über den inneren Mechanismus der Purpurbildung*. Seit DUHAMEL (1736) weiſs man, daſs die B. des Purpurs erst auſserhalb der Purpurdrüsen durch die Einw. des Sonnenlichtes auf gewisse (in den letzteren erzeugte) Stoffe vor sich geht. Es handelt sich hierbei, wie LETELLIER nachwies, um die Reduktion (nicht Oxydation) zweier Chromogene, von denen das eine einen roten, das andere einen blauen Farbstoff bildet, deren Gemenge den Purpur darstellt. Vf. zeigt nun, daſs bei diesem Vorgange auch ein Ferment im Spiele ist. Aus den mit Sand zerriebenen Purpurdrüsen von Murex brandaris läſst sich (im Dunkeln) ein alkoh. Auszug herstellen, welcher sich am Lichte nicht färbt. Andererseits erhält man aus den (zuvor 12 Stunden lang mit Chloroformwasser macerierten) Drüsen durch Extraktion mit Glycerin (im Dunkeln) eine trübe Fl., welche sich ebenfalls am

Licht nicht färbt. Wird aber Filtrierpapier mit dem erstgenannten alkoh. Auszug getränkt, vollständig getrocknet und dann mit dem Glycerinextrakt (und etwas W.) benetzt, so geht jetzt am Lichte die Purpurbildung vor sich. Erhitzen des Glycerinextraktes hindert die Rk. Somit enthält derselbe wahrscheinlich ein Ferment, die *Purpurase*, welches erst die photische Reduktion des mittels Alkohol ausgezogenen „*Purpurins*“ (nicht zu verwechseln mit dem gleichfalls als Purpurin bezeichneten 1,2,4-Trioxyanthrachinon! Ref.) zu Purpur auslöst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 245—47.) BURIAN.

Theodor Panzer, *Über das Verhalten von unterphosphorigsaurem Calcium im tierischen Körper*. Schon DUSART hat nachgewiesen (C. r. d. l'Acad. des sciences **43**. 1126), daſs die unterphosphorige Säure bei Anwendung der Methode DUSART-BLONDLOT dieselben Erscheinungen zeigt, wie die phosphorige S. Für den Nachweis eine Phosphorvergiftung ist daher die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daſs das betreffende Individuum Hypophosphite als Arznei eingenommen haben kann. Durch Verss. an Hunden und an sich selbst stellt Vf. fest, daſs unterphosphorigsaurer Kalk schon $^1/_4$ Stunde nach Einnahme sich im Harn zeigt und bei obiger Methode eine Grünfärbung der Flamme verursacht, ferner die Ausscheidung innerhalb 24 Stunden beendet ist, schlieſslich das Salz den Organismus durchwandert, ohne irgendwo festgehalten zu werden. Kommt somit eine Phosphorvergiftung in Frage und läſst sich nachweisen, daſs die angeblich vergiftete Person auch nur einige Tage vor ihrem Tode kein Hypophosphit genommen hat, so braucht auf die unterphosphorige S. überhaupt keine Rücksicht genommen zu werden. Läſst sich dies aber nicht mit Sicherheit feststellen, so sind von der Unters. auf phosphorige S. der Inhalt des Magendarmkanals und der Harn auszuscheiden. Dann wird, wenn wirklich Hypophosphit genommen wurde, dies das Ergebnis der Unters. nicht beeinträchtigen. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **5**. 11—14. 1/1. Univ.-Lab. f. med. Chem. in Wien.) WOY.

Rudolf Rosemann, *Erwiderung auf die Arbeit von Dr. R. O. Neumann: „Die Wirkung des Alkohols als Eiweiſssparer.“* NEUMANN hat vor kurzem (vergl. S. 59) auf die vom Vf. gegen seine älteren Verss. erhobenen Einwände entgegnet u. neue Experimente veröffentlicht, welche die eiweiſssparende Wirkung des A. beweisen. Vf. hat sich nun zwar, wie er bereits (PFLÜGER's Arch. **86**. 307; C. **1901**. II. 893) mitteilte, unterdessen — auf Grund eigener Verss., sowie auf Grund eines neueren Vers. von NEUMANN und eines Experimentes von CLOPATT — selbst davon überzeugt, daſs der A. eiweiſssparende Eigenschaften besitzt; er wendet sich jedoch gegen die Art und Weise, in welcher NEUMANN die vom Vf. an seinen älteren Verss. geübte Kritik zurückweist. (PFLÜGER's Arch. **89**. 178—210. 31/1. Greifswald. Physiol. Inst.) BURIAN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

du Roi u. Köhler, *Über ein neues Verfahren zur Erkennung erhitzt gewesener Milch*. Wie STORCH, benutzten auch Vff. das Verhalten roher u. erhitzter Milch gegen H_2O_2 zu dem hier in Rede stehenden Zwecke; statt des von ersterem vorgeschlagenen p-Phenylendiamins nehmen sie aber eine 2—3 g in 100 ccm enthaltende Jodkalium-Stärkelsg. Wird die zu untersuchende Milch mit 2% H_2O_2-Lsg. (mit einem Gehalt von 1% H_2O_2) geschüttelt und ein Teil dieses Gemisches dann mit der gleichen Menge der Jodkaliumstärkelösung versetzt, so tritt nur bei roher Milch sofort tiefe Blaufärbung ein. Mittels dieses Verf. lassen sich sogar noch 2% roher in erhitzter Milch nachweisen. — Die Rk. machte sich auch in Milch bemerkbar, die für analytische Zwecke mit Chromat oder Formaldehyd konserviert war, nur verzögerte das

letztere bei etwas stärkerem Zusatz den Eintritt der Bläuung. Sauer gewordene Milch muſs neutralisiert werden. Die Rk. bleibt aus bei Milch, die eine Erhitzungstemperatur über 80° erreicht hatte, so daſs die Erkennungsgrenze bei dieser Temperatur liegt. (Milch-Ztg. **31**. 17—18. 11/1. Milchw.-Inst. Prenzlau.) PROSKAUER.

Orla Jensen, *Studien über das Ranzigwerden der Butter.* (Forts. v. S. 362.) Die Thatsache, daſs eine Butter, welcher man eine genügende Menge eines Antiseptikums zugesetzt hat, unter gewöhnlichen Verhältnissen aufbewahrt, nicht ranzig wird, liefert den Beweis, daſs die Luft, deren Einw. die Antiseptika nicht aufheben können, allein das Ranzigwerden der Butter nicht verursachen vermag. Aus den Unterss. von LAFAR, KLECKI u. REINMANN, denen zufolge Butter bei Luftabschluſs nicht ranzig wird, muſs man folgern, daſs das Ranzigwerden der Butter nur durch die gleichzeitige Einw. der Luft und anderer Faktoren, welche durch die Antiseptika in ihrer Wirkung geschwächt werden, also Mikroorganismen oder Enzyme, zustandekommt. Ob die Luft beim Ranzigwerden eine direkte oder nur indirekte Rolle spielt, d. h. ob die Butter dabei wirklich oxydiert wird, oder ob die Luft eine notwendige Bedingung für die Entw. der an diesem Prozesse sich beteiligenden Mikroben ist, suchte Vf. experimentell festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden Proben der gleichen Butter unter verschiedenen Verhältnissen aufbewahrt und nach längerer Zeit auf ihre Jodzahl hin untersucht.

Eine unter sterilen Bedingungen direkt dem Sonnenlichte ausgesetzte sterilisierte Butter, mit der Säurezahl 2,9 und der Jodzahl 39,1 vor der Sterilisation, war nach einer Woche völlig weiſs geworden. Am Ende der Versuchsdauer betrug ihre Säurezahl auf 3,5 und ihre Jodzahl 34,6; sie zeigte kräftige Aldehydrk. Das Sonnenlicht hatte also eine nur schwache, hydrolytische Spaltung, aber eine deutliche Oxydation des Butterfettes bewirkt. Das Butterfett war dabei ungenieſsbar geworden, sein Aroma hatte aber keine Ähnlichkeit mit demjenigen der ranzigen Butter. — Die im Brütschranke bei 35° C. aufbewahrte Probe war nur diffusem Lichte ausgesetzt; ihre Säurezahl betrug nach dem Vers. 3,1, ihre Jodzahl 36,3. In ihr beobachtete man das Auskrystallisieren der festen Glyceride. Die Aldehydrk. war schwächer, der Geschmack weniger widerlich. — Die bei 18—20° C. dunkel aufbewahrte Probe hatte sich nicht verändert. Somit ist die Angabe RITSERT's bestätigt, daſs O im Dunkeln keinen Einfluſs auf Butter ausübt. Die Oxydation des im Brütschranke aufbewahrt gewesenen Butterfettes war wesentlich durch die Wärme bewirkt worden. Nicht nur Dunkelheit, sondern auch eine niedrige Temperatur werden daher nötig sein, um die Fette dauernd gegen Oxydation zu schützen. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8**. 42—46. 13/1. Bern.) PROSKAUER.

Orla Jensen, *Studien über das Ranzigwerden der Butter* (Forts. von S. 362). In einer zweiten Versuchsreihe zeigt Vf., daſs die bei Zimmertemperatur einem stärkeren diffusen Lichte ausgesetzte Butter eine geringere Oxydation erlitten hatte, als in der Wärme des Brütschrankes. Die Butter war dabei in einer bedeutend dünneren Schicht, als das Butterfett in der ersten Versuchsreihe der Luft ausgesetzt worden; dementsprechend war sie auch der kürzeren, 4 Wochen langen Versuchsdauer ungeachtet stärker oxydiert worden. Der Geschmack der dem Sonnenlichte ausgesetzten Portionen war schon nach 8 Tagen ein äuſserst widerlicher; sie gaben eine kräftige Aldehydrk. Die im Brütschrank aufbewahrte Butter schmeckte viel weniger widerlich, als die Sonnenbutter, und wie diese, nur talgig, nicht ranzig. Die Säurezahl der nicht sterilisierten Butter nahm in der ersten Woche stärker zu, als diejenige der sterilisierten; von diesem Zeitpunkte an wiesen beide eine ähnliche Zunahme auf. Die anfänglich stärkere Zunahme an S. in der unsterilisierten Butter beruht ebenso auf einer Milchsäuregärung, als auf einer hydrolytischen Spaltung des Butterfettes. Die letztere ist bei der im Brütschranke gewesenen Butter deshalb

geringer, als bei der unter gewöhnlicher Temperatur gehaltenen, weil sie im ersteren Falle, ebenso wie bei ihrem Aussetzen an die Sonne, schmilzt, und so nicht länger mit den für die Mikroben nötigen Nährstoffen in inniger Verb. bleibt, weil das geschmolzene Fett an die Oberfläche steigt.

Die bei Zimmertemperatur aufbewahrten, nicht sterilen Butterportionen gaben am Ende des Vers. eine kaum merkliche Aldehydrk., hatten höhere Säurezahlen, waren im Gegensatz zu den dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesenen und im Brütschrank aufgestellten deutlich ranzig, und zwar die Portion im Dunklen in gleich hohem Grade, wie diejenige im diffusen Lichte. Da erstere gar nicht oxydiert worden war, so folgt daraus, daſs der Sauerstoff keine direkte Rolle für das Ranzigwerden spielt.

Die Säurezahlen wurden endlich da am höchsten, wo die Keimzahlen auch am höchsten waren; die Mikroben müssen also die Hydrolyse befördern. Butter (ausgenommen die Sonnenlichtbutter, in der die Mikroorganismen bald absterben), unter gleichen Bedingungen aufbewahrt, wurde in sterilisiertem Zustande stärker oxydiert, als in nicht sterilisiertem: die Mikroorganismen schützen also gegen eine direkte Oxydation. Daher stehen die Bedingungen des Ranzigwerdens der Butter im umgekehrten Verhältnis zu den Oxydationsbedingungen, und der Sauerstoff kann somit nicht die direkte Ursache des Ranzigwerdens der Butter sein. Er befördert höchstens nur die Entw. der für diesen Prozeſs nötigen Organismen. Für dickere Butterschichten stellt sich das Verhältnis etwa so, daſs die im Sonnenlichte und im Brütschranke aufbewahrten Portionen etwa dreimal so viel Zeit brauchen, um ebenso stark oxydiert zu werden, als eine dreimal dünnere Butterschicht. Gewöhnliche Butter, welche gegen das direkte Sonnenlicht und gegen zu groſse Wärme geschützt wird, wird demnach während des Ranzigwerdens nur ganz oberflächlich oxydiert.

Die Veränderungen, welche gewöhnliche Butter unter normalen Verhältnissen erleidet, sind also von ganz anderer Natur, als diejenigen, welche das Sonnenlicht verursacht. Ein Unterschied besteht noch darin, daſs die freien Fettsäuren in gewöhnlicher, ranziger Butter, wie zuerst Bondzynski und Rufi (Landw. Jahrb. der Schweiz **1899**. 114) gezeigt hatten, hauptsächlich aus nicht flüchtigen Fettsäuren bestehen, während sie in der dem Sonnenlichte ausgesetzten Butter nach Duclaux flüchtige Fettsäuren sind. Nach Vf. vers. sich in der That Butyrin am Sonnenlichte leicht. — Die am Sonnenlichte verdorbene Butter unterscheidet sich auch noch von ranziger durch ihren Mangel an Buttersäureestern. Die Veränderungen der Fette bewegen sich gewöhnlich in ähnlicher Richtung, wie diejenigen der am Sonnenlicht verdorbenen Butter. Ebensowenig wie O beteiligt sich die CO_2 der Luft am Ranzigwerden der Butter.

Vf. geht dann dazu über, die Bedeutung festzustellen, welche die Enzyme und die Mikroorganismen für das Ranzigwerden der Butter besitzen. Zu diesem Zweck sucht er zu beweisen, daſs einzelne der in ranzig werdender Butter vorkommenden Mikroben das Ranzigwerden verursachen können; durch diesen Nachweis würde man gleichzeitig die Stütze für die Annahme eines Milchsteapsins wegnehmen. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8**. 74—80. 21/1. Bakter. Lab. Schweiz. landw. Vers.-Anst. in Bern.) Proskauer.

Gebrüd. Donath, *Frutil, ein alkoholfreies Getränk.* Dieses als durststillendes Genuſs- und Nahrungsmittel dienende Getränk wird aus konservierten Äpfeln hergestellt; zur Hebung seiner erfrischenden Wirkung wird es mit CO_2 imprägniert. Es ist bei jeder in Frage kommenden Temperatur haltbar und wird in Flaschen, die mit Kronenkork verschlossen werden, aufbewahrt. Man öffnet den Verschluſs mittels besonderer Vorrichtungen. Die Konservierung des Frutils geschieht lediglich durch Filtration u. Pasteurisieren. Das Frutil, D^{15}. 1,0333—1,0347, enthält in 100 ccm:

Extrakt	Invertzucker	Rohrzucker	Freie Säure (Äpfelsäure)	Gesamt-N	Asche
8,47—8,80	5,62—6,06	0,69—0,83	0,34—0,71	0,04—0,124	0,21—0,29 g.

(Pharm. Centr.-H. **43**. 63—64. 30/1. Laubegast-Dresden.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Otto v. Czadek, *Zusammensetzung von Bodenproben aus dem Marchfelde.* Vf. berichtet über eine Reihe von Bodenanalysen, die anläfslich der geplanten, später jedoch wieder aufgegebenen Verbesserung der landwirtschaftlichen Kultur auf dem Marchfelde mit Hilfe der Sieljauche der Stadt Wien ausgeführt wurden. Die auf den Verlust beim Trocknen und Glühen, das in HCl (D. 1,15) Unl., $CaCO_3$, P_2O_5, K_2O und N ausgedehnten Unterss. werden an der Hand einer beigegebenen Karte besprochen. Die Schwierigkeit des Wirtschaftens in manchen Gebieten des Marchfeldes ist weniger auf die Beschaffenheit des Bodens, der im allgemeinen ziemlich reich an Nährstoffen ist, sondern auf ungünstige klimatische Verhältnisse zurückzuführen. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **5**. 29—33. 21/1. Wien. Landw. Chem. Vers.-Station.) MACH.

P. P. Dehérain und **E. Demoussy**, *Kultur der Luzerne auf kalkarmen Böden.* Wie bei ihren Verss. mit Klee (S. 366) prüften Vff. auf denselben Böden die Einw. reichlicher Beigaben von Kalk, bezw. Gartenerde auf die Entw. der Luzerne und die Ausbildung der Wurzelknöllchen. Vff. resumieren ihre Beobachtungen bei beiden Versuchsreihen dahin, dafs in den benutzten kalkarmen Böden sich Bakterien vorfinden, die zur Symbiose mit Klee und Luzerne geeignet waren, da sie aber nur in geringer Zahl vorkommen, ist der Pflanzenwuchs schwach. Die gebildeten Knöllchen fanden sich meistens in Form von Sträufschen angeordnet, seltener isoliert. Kalkzufuhr macht den Pflanzenwuchs kräftiger, bedingt sogar beim Klee, nicht aber bei der Luzerne, auf dem Gneifsboden den höchsten Ertrag. Die Mischung der Böden mit Gartenerde begünstigte die Entw. der Luzerne in allen Fällen, auf Heideboden auch die des Klees, und veranlafste die B. zahlreicher, isolierter Knöllchen, neben denen indessen stets einige Sträufschen beobachtet wurden. Die dürftige Entw. der Pflanzen in den unvermischten Böden ist nicht durch das Fehlen von symbiosefähigen Bakterien, sondern durch ihre im Anfang zu geringe Zahl verursacht. Die Anwendung reichlicher Mengen Impferde, die sich bei diesen Verss. als sehr vorteilhaft erwiesen hat, würde für die Praxis wegen des Transports grofser Erdmassen zu kostspielig werden und liefse sich nur durch allmähliche Ausbreitung der einmal geimpften Böden, die dann wieder zur neuen Impfung dienen könnten, ausführen. Die Ausbreitung der Bakterien leidet, wenn ihnen der Boden nicht zusagt, und sie nicht die passenden Nährstoffe vorfinden, sie wird durch geeignete Düngung (CaO und P_2O_5) und Aussaat von Klee und Luzerne wesentlich unterstützt werden, damit wird auch auf an sich ungeeigneten Böden die B. künstlicher Wiesen erzielt werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 75—80. [13/1.*].) MACH.

F. Strohmer, *Düngungsversuche mit Melasseschlempedünger zu Zuckerrüben.* Vf. prüfte den nach dem patentierten Verf. von A. WENCK hergestellten, streufähigen Melasseschlempedünger (Abfalllaugen oder Schlempen werden mit Kalkcarbonat vermengt u. während des Trocknens mit H_2SO_4 versetzt) auf seinen Düngewert durch Feldversuche im Vergleich mit gewöhnlicher Düngung mit schwefelsaurem Kalium und Chilesalpeter. Der Dünger enthielt: 11,16% in Wasser lösliches K_2O, 3,18% N, 5,06% CaO, 18,01% Schwefelsäure, 0,11% P_2O_5 u. 12,46% H_2O. Anordnung,

Verlauf u. Ergebnisse der auf drei verschiedenen Gütern angestellten Verss. werden eingehend geschildert. Bei zwei Verss. war der Unterschied der ungedüngten und der mit Schlempedünger, bezw. K_2O und N gedüngten Parzellen nur unbedeutend, da der Boden wohl genügend assimilierbare Pflanzennährstoffe, namentlich K_2O, enthielt. Der dritte Vers. ergab dagegen, dafs durch beide Arten der Düngung die gleiche Vermehrung der Ernte an Rüben und Zucker erzielt wurde. Ungünstige Einflüsse auf die Qualität wurden nicht beobachtet. Vf. giebt daher der Anschauung Ausdruck, dafs K_2O und N im Schlempedünger bei Zuckerrüben dieselbe Ausnützung zukommt wie im schwefelsauren Kalium und Chilesalpeter. Die Verss. sollen, da die Frage noch nicht für abgeschlossen gehalten werden kann, fortgesetzt werden. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **31**. 1—21. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

Oskar Nagel, *Ricinusölkuchen*. Ricinusölkuchen enthalten ca. 1% eines giftigen Albuminoides, das die Verwendung der Ölkuchen als Futtermittel verhindert. Dieses Ricin oder Ricinin genannte Albuminoid ähnelt in manchen seiner chemischen Eigenschaften dem Fibrin. Wie dieses ist es in kalter 10%ig. NaCl-Lsg. löslich und wird ebenso aus dieser Lsg. beim Erhitzen wieder ausgefällt. Diese Eigenschaft des Ricins läfst sich zur Reinigung der Ölkuchen verwenden. Die gepulverten Kuchen werden mit der sechs- bis siebenfachen Gewichtsmenge kalter 10%iger NaCl-Lsg. versetzt und 6—8 Stunden lang gut umgerührt. Dann wird die Masse auf Filterpressen mit NaCl-Lsg. ausgewaschen, bis eine Probe der Fl. beim Erwärmen keinen Nd. mehr giebt. Nachdem durch Erhitzen der Lsg. das Ricin ausgefällt worden ist, ist dieselbe von neuem verwendbar. (J. Soc. Chem. Ind. **21** 30—31. 15/1. 1902. [20/12.* 1901.] New-York.) ALEXANDER.

Marion, *Beziehungen zwischen Feuchtigkeit und Hektolitergewicht von Getreide*. Vf. bestimmt von je 5 g Substanz den Gewichtsverlust bei 100—105°, indem er einmal das Getreide in geschrotenem Zustande, einmal in ganzen Körnern nahm. Gewichtskonstanz trat nach 6—8-stündigem Trocknen ein. Das Ergebnis der ersten Verss. nennt er die Gesamtfeuchtigkeit, die des letzteren die äufsere Feuchtigkeit. Je gröfser die Differenz beider war, und je geringer die Gesamtfeuchtigkeit, desto gröfser war auch das Hektolitergewicht des Getreides:

Hektolitergewicht	Gesamtfeuchtigkeit	Äufsere Feuchtigkeit	Differenz beider
83—80 kg	10,80%	8,83%	1,97%
80—78 „	12,35 „	10,63 „	1,72 „
78—77 „	12,41 „	10,83 „	1,58 „
77 und darunter	12,84 „	11,45 „	1,39 „

(Ann. Chim. anal. appl. **7**. 8—10. 15/1.) WOY.

Analytische Chemie.

M. E. Pozzi-Escot, *Mikrochemischer Nachweis von Magnesium*. Neuerdings empfiehlt man die Fällung des Magnesiums als Phosphat in Ggw. von NH_4Cl, ohne Zusatz von NH_3. Diese Rk. ist nach Vf.'s Erfahrung nicht so empfindlich, wie die alte, von ihm früher empfohlene Fällung in ammoniakal. Lsg., liefert aber schöne Krystalle. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 10—11. 15/1. Lab. von G. JAQUEMIN.) WOY.

Schürhoff, *Natriumsilikat als Einbettungsmittel für mikroskopische Dauer-*

präparate. Vf. legt die Forderungen dar, die man an ein Einschlufsmittel für den angegebenen Zweck stellen mufs, und denen die gewöhnlich angewandte Glyceringelatine nur in sehr unvollkommener Weise genügt. Das Natriumsilikat erfüllt diese Anforderungen. Dasselbe darf aber nicht in der im Handel üblichen Form verwendet werden, sondern mufs einen Zusatz von 10% Glycerin erhalten. Am besten ist es, 80 Tle. der käuflichen Natriumsilikatlsg. mit 10 Tln. Glycerin und 10 Tln. W. zu mischen. Das Einschlufsmittel erhärtet nach einigen Stunden vollkommen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 80—82. 21/1. Barmen-Wichlinghausen.) PROSKAUER.

G. Lunge, *Zur Analyse des Schwefelkieses und zur Schwefelsäurebestimmung im allgemeinen.* AUZENAT hat Mon. scient. 15. 635 in einer kurzen Notiz Vf.'s Schwefelkiesanalyse in zwei Punkten verbessern wollen. Er empfiehlt bei Vertreibung der Salpetersäure einen Zusatz von NaCl, um die Verflüchtigung von Schwefelsäure beim Erhitzen auf 120° sicher zu verhüten. Vf. hält diese Vorsichtsmafsregel für unnötig. Der Bariumsulfatnd. braucht nicht, wie AUZENAT verlangt, mindestens 6 Stdn. zu stehen, sondern ist schon nach $^1/_2$ Stde. vollständig ausgeschieden u. filtrationsfähig, wie Vf.'s Erfahrung u. besondere Verss. mit aller Sicherheit erwiesen haben. (Z. f. angew. Ch. 15. 73—74. 28/1. 1902. [Dez. 1901.] Zürich.) WOY.

E. Durand, *Zur Stickstoffbestimmung.* JEAN hat (S. 333) die in Österreich übliche Destillationsweise aus eisernen Kolben behandelt. Vf. benutzt einen kupfernen Kolben von 800 ccm Inhalt, wie er auch ursprünglich von KJELDAHL in Kopenhagen benutzt worden ist. Bei der Aufschliefsung nimmt Vf. statt Quecksilber Kupfersulfat oder Kupferoxyd. (Ann. Chim. anal. appl. 7. 17—18. 15/1. Genfer Cantonal Lab für Agrikulturchemie.) WOY.

A. Hebebrand, *Ein Beitrag zur Stickstoffbestimmung.* Vf. verwendet bei der Dest. des Ammoniaks statt der früher empfohlenen Vorlage Fig. 49 einen Kolben von ca. 800 ccm, dem ein U-Rohr in der aus Fig. 50 ersichtlichen Weise angeblasen

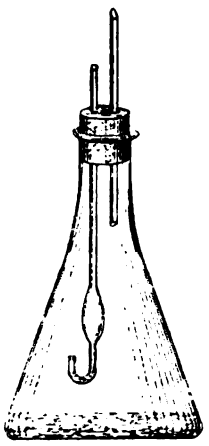


Fig. 49.

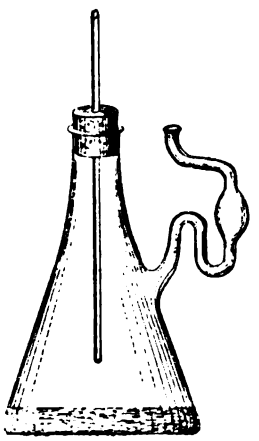


Fig. 50.

ist. Durch Neigen des Kolbens läfst man eine kleine Menge der vorgelegten S. in die angeschlossene U-Röhre fliefsen, welche nach Schlufs der Dest. zurückgespült wird. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 5. 61—62. 15/1. Amtliche Stelle für die Unters. der Nahrungsmittel im Regierungsbezirk Kassel zu Marburg.) WOY.

K. Farnsteiner, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Borsäure.* Eine ausreichende Erklärung für die Rolle, welche Glycerin und Mannit als Zusatzmittel bei der Titration der Borsäure spielen, ist noch nicht gegeben. Die von JÖRGENSEN (Z. f. angew. Ch. **1897**. 5; C. **97**. I. 334) ausgesprochene Vermutung, daſs eine esterartige Verb. des Glycerins mit der Borsäure zustandekomme, welche in ausgeprägterem Maſse die Eigenschaften einer S. besitze, als die Borsäure selbst, ist unbewiesen. Vf. glaubt dagegen, den Vorgang physikalisch erklären zu können. Die Borsäure ist eine so schwache S., daſs ihre Alkalisalze durch W. in erheblichem Maſse in ihre Komponenten gespalten werden, durch Zusatz von Glycerin oder Mannit wird die Dissociation infolge der Veränderung des Lösungsmittels aufgehoben.

In methylalkoh. Lsg. läſst sich Borsäure, wenn die Konzentration der Lsg. etwa 1% nicht übersteigt, mit methylalkoh. KOH oder NaOH, noch besser mit $Ba(OH)_2$ und Phenolphtaleïn titrieren. Der Umschlag tritt nach B. der Salze KBO_2, $NaBO_2$ oder $Ba(BO_2)_2$ ein. Je höher aber die Konzentration der Borsäurelsg. wird, desto mehr stört das bei der Umsetzung:

$$H_3BO_3 + KOH = KBO_2 + 2H_2O$$

gebildete W. Eine Esterbildung scheint bei der Bestimmung der Acidität frisch hergestellter Borsäurelsg. keine Störungen zu bewirken. Borax verhält sich wie ein saures Salz, in welchem 2 Moleküle Borsäure frei und 2 Moleküle gebunden sind.

In äthylalkoh. Lsg. bilden sich bei Ggw. gewisser Wassermengen nicht normale, sondern saure wasserhaltige Salze, swl. in A. Die Ggw. einer gewissen Wassermenge ist hier unerläſsliche Bedingung für die B. eines Salzes, während nach den Ergebnissen der Versuche mit Methylalkohol gerade das möglichst wenig wasserhaltige Lösungsmittel der vollen Entfaltung des Säurecharakters der Borsäure günstig zu sein schien. Dieser Unterschied weist darauf hin, daſs nicht nur der Ausschluſs von W., sondern eine spezifische Einw. des Lösungsmittels auf die Borsäure die Voraussetzung für die Funktion der Verb. H_3BO_3 als einbasische S. bildet, bei welcher das Vorhandensein starker OH-Gruppen eine Rolle spielt. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **5**. 1—8. 1/1. Hamburg.) Woy.

A. Hebebrand, *Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Borsäure.* Vf. hat eine kolorimetrische Methode ausgearbeitet. Die Borsäurelsg. wird mit Soda schwach alkal. gemacht, zur Trockne eingedampft, die nach starkem Glühen erhaltene kohlenfreie Asche mit 5 ccm durch 0,5 ccm HCl angesäuertem W. behandelt, die Lsg. in ein Reagensglas gegeben und die Platinschale mit 15 ccm A. nachgespült. Der alkoh. wss. Lsg. werden 15 ccm HCl, D. 1,19, hinzugefügt und zu der durch W. abgekühlten Mischung genau 0,2 ccm einer 0,1%igen Kurkuminlsg. gegeben. Nach dem Umschütteln u. etwa ½-stündigem Stehenlassen vergleicht man die eingetretene Färbung, die nach der Menge der Borsäure schwach bräunlich bis schön rosarot ist, mit einer Farbenskala, welche man sich in derselben Weise unter genauer Einhaltung der gleichen Bedingungen und unter Verwendung bestimmter Mengen einer 1%igen Borsäurelsg. hergestellt hat. Am stärksten sind die Unterschiede in der Färbung bei Mengen zwischen 1 und 5 mg. 1 mg Borsäure mehr oder weniger in der Lsg. bedingt eine deutlich in die Augen fallende Änderung im Farbenton. Bei der Vergleichung der Farbentöne hält man die Reagensgläser schräg gegen einen weiſsen Untergrund. Die eigentümliche Verb. der Borsäure mit dem Kurkumafarbstoff ist nicht sehr beständig und verblaſst allmählich. Die Rk. muſs durchaus in der Kälte vorgenommen werden.

Zur Isolierung der Borsäure werden 20 g Margarine in einem Becherglăschen geschmolzen und in einem Schütteltrichter dreimal mit h. W. ausgeschüttelt, die trübe wss. Lsg. in einem 300 ccm-Kolben nach dem Erkalten bis zur Marke auf-

gefällt und filtriert. Vom Filtrat werden 150 ccm nach Zusatz von möglichst wenig Sodalsg. eingedampft. Oder es werden 20 g in einem Mörser zerriebene Wurst etwa eine halbe Stunde lang im Wasserbade mit etwa 100 ccm wss. A. am Rückflufskühler erhitzt. Die alkoh. Lsg. wird auf ein Filter gebracht, der Rückstand noch zweimal mit A. ausgekocht und schliefslich auf dem Filter mit h. A. nachgewaschen. Ein aliquoter Teil des auf ein bestimmtes Vol. gebrachten Filtrats wird dann schwach alkal. gemacht, zur Trockne eingedampft und verascht. Milch wird direkt alkal. gemacht und verascht. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 5. 55—58. 15/1. Amtliche Stelle für die Unters. von Nahrungsmitteln im Regierungsbezirk Cassel zu Marburg.) Woy.

P. **Truchot**, *Analyse von industriellem Kupfer* (vergl. Ann. Chim. anal. appl. 5. 444; C. **1901**. I. 204). 10 g Substanz werden in einem Gemisch von 50 ccm HNO_3 von 36° Bé. und 10 ccm H_2SO_4 von 53° Bé. unter Zugabe von W. gelöst, Schwefel durch Brom oxydiert, weiter 5 ccm Schwefelsäure zugegeben und fast bis zum Verschwinden der Schwefelsäuredämpfe erhitzt. Man nimmt mit verd. Schwefelsäure auf, filtriert vom Unlöslichen (SnO_2, Sb_2O_3, $PbSO_4$ etc.) ab u. wäscht mit schwefelsäurehaltigem W. aus. Den Rückstand erwärmt man mit 25 ccm gesättigter Ammonacetatlsg., digeriert 2 Stdn., filtriert, wäscht mit ammonacetathaltigem W. aus und giebt zum Filtrat 40—50 ccm HNO_3 von 36° Bé., verd. auf 300 ccm u. elektrolysiert mit 0,2 Ampère und 2,50 Volt bei 80 qcm Anodenoberfläche. Man wägt PbO_2. In der erst erhaltenen Lsg. wird das Kupfer elektrolytisch gefällt nach Zugabe von 10 bis 15 ccm HNO_3 bei 0,4—0,5 Ampère und 2,50 Volt. Vom ermittelten Kupfer ist der Silbergehalt abzuziehen. Das Filtrat wird im Sandbade eingedampft, nach Verjagung der Schwefelsäure mit verd. HCl aufgenommen, mit H_2S gefällt u. filtriert. Im Filtrat, das von H_2S befreit und mit Brom oxydiert wird, fällt man Eisen zweimal als basisches Acetat, ein drittes Mal durch NH_3. Das Filtrat wird mit HCl abgedampft, die Essigsäure verjagt, mit Soda neutralisiert und aus ganz schwach essigsaurer Lsg. Zink als Sulfid gefällt. Den abfiltrierten Nd. löst man in HCl und fällt h. mit NaOH, wodurch mitgefallenes Kobalt und Nickel als Oxyde ausfallen. In der alkal. Zinklsg. wird das Zink elektrolytisch bestimmt. In dem Filtrat vom Zinksulfidnd. fällt man Mangan als Phosphat und titriert es in neutraler Lsg. mit $KMnO_4$. Im Filtrat fällt man Nd. und Co zusammen elektrolytisch, löst den Nd. in Schwefelsäure und trennt Kobalt als Nitrit und fällt es elektrolytisch. Nickel erhält man aus der Differenz.

As und Sb weist man zuerst qualitativ durch die Marsh'sche Probe nach und bestimmt sie nach Hollard (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 292; C. **1900**. I. 1246) unter Anwendung von 5 g Substanz. (Wird fortgesetzt.) (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 1—5. 15/1.) Woy.

W. C. Ball, *Eine neue Farbreaktion des Hydroxylamins.* Kocht man eine Lsg. von Hydroxylamin mit 1—2 Tropfen gelben Schwefelammoniums, bis eine Fällung von Schwefel entsteht, fügt dann 2—3 ccm Ammoniak (D. 0,88) und schliefslich ein gleiches Volum reinen, starken Alkohols hinzu, so tritt eine purpurne Färbung der Lsg. auf. Die Rk. ist aufserordentlich empfindlich; bei einer Verdünnung von 1 Tl. Hydroxylamin auf 300000 Tle. W. ist die Färbung noch sehr deutlich, u. es kann mit Hilfe der Rk. Hydroxylamin bis zu einer Verdünnung von 1 : 500000 nachgewiesen werden. Die purpurne Farbe zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum, welches aus einem breiten, sich über Gelb, Orange und einen Teil des Grün erstreckenden Band besteht. In stärkeren Lsgg. werden Violett und Blau absorbiert, in sehr konz. Lsg. auch die grünen Strahlen, so dafs nur ein Band im Rot hindurchgelassen wird.

Die Rk. ist sehr geeignet, um die B. von Hydroxylamin bei Einw. von Metallen auf HNO_3 zu demonstriern. Ebenso bietet sie ein gutes Mittel zur Unterscheidung

von Hydroxylamin u. Hydrazin, welch' letzteres keine Färbung giebt. Die gefärbte Substanz entsteht auch bei Einw. von trockenem Ammoniak auf eine alkoh. Lsg. von Schwefelmonobromid oder eine Acetonlsg. von Stickstoffsulfid in Gegw. einer Spur von H_2S u. kann in fester Form erhalten werden. Sie scheint identisch zu sein mit der von FORDOS und GÉLIS bei Behandlung von Schwefel enthaltendem Stickstoffsulfid mit alkoh. KOH beobachteten Substanz. Das Absorptionsspektrum der Verb. ist anscheinend gleich dem von MOISSAN's Sulfammonium, erhalten durch Einw. von fl. NH_3 auf Schwefel. Vf. ist bemüht, die Substanz in analysenreinem Zustande zu erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 9. 22/1. [16/1.*].) FAHRENHORST.

Henri Taffe, *Nachweis von Salicylsäure in Nahrungsmitteln.* Zur Publikation von PORTES und DESMOULIÈRES (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 404; C. **1901**. II. 1360) bemerkt Vf., daſs man zur Vermeidung einer Aufnahme von Gerbstoff den Beisatz von PAe. erhöhen müsse. Man schüttelt mit einem Gemisch gleicher Teile PAe. u. Ä. aus u. fügt dann weiter PAe. zu, bis sich die Ätherschicht nicht mehr durch Wasserausscheidung trübt. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 18—19. 15/1.) WOY.

J. Gailhat, *Anwendung der abgeänderten manganimetrischen Methode zur Bestimmung der industriellen und kommerziellen Glycerine.* Die Oxydierbarkeit des Glycerins zu CO_2 und H_2O durch ein Gemisch von $KMnO_4$, $MnSO_4$ und H_2SO_4 läſst sich zur maſsanalytischen Bestimmung des Glycerins verwerten. Ist das zu analysierende Glycerin frei von Fremdsubstanzen, so verfährt man wie folgt. Man bereitet zunächst eine als Vergleichsfl. dienende Glycerinlsg. von bekanntem Gehalt, wobei man von sorgfältig gereinigtem wss., 80—82%ig. Glycerin ausgeht, dessen genauer Prozentgehalt aus seiner D. berechnet wird. Die Lsg. soll ca. 5,9 g wasserfreies Glycerin im Liter enthalten; eine Lsg. des zu untersuchenden Musters von ungefähr der gleichen Konzentration stellt man in der Weise dar, daſs man eine abgewogene Menge p desselben gleichfalls zu einem Liter löst. Von beiden Lsgg. kocht man je 25 ccm mit einem Gemisch von $KMnO_4$, $MnSO_4$ u. H_2SO_4 $^1/_2$ Stde. am Rückfluſskühler, darauf fügt man 10 ccm $^1/_2$-n. Oxalsäurelsg. hinzu und titriert mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ zurück. Der Gehalt der Mn-Lsg. an wirksamem O wird gleichfalls durch Titration mit Oxalsäure und $KMnO_4$ ermittelt. Ist a die zur Oxydation der Vergleichsfl., b die zur Oxydation der zu untersuchenden Lsg. verbrauchte Sauerstoffmenge, ausgedrückt in ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$, ist ferner q die in 1 l der Vergleichsfl., x die in der zu analysierenden Probe enthaltene Glycerinmenge, so verhält sich $a : b = q : x$, u. der Prozentgehalt der letzteren beträgt $\frac{100 \times b \times q}{a \times p}$. — Die rohen industriellen Glycerine lassen sich in ganz derselben Weise analysieren, wenn man vor Ausführung der Bestimmung mit Silbernitrat und Bleiacetat fällt und den gebildeten Nd. durch Filtration beseitigt. (Mon. scient. [4] **16**. I. 89—106. Februar. Bordeaux. Lab. des travaux pratiques de chimie et de pharmacie de la Faculté de médecine.) HENLE.

W. Herbig, *Zur Analyse des Türkischrotöles.* Behufs Bestimmung der sogen. II. Fettsäuren (Fettschwefelsäuren) genügt es, statt unter Druck, die betreffenden sulfurierten Öle (z. B. 4 g) mit verd. (1 : 5) HCl (z. B. 30 ccm) am Rückfluſskühler unter öfterem Umschütteln so lange zu kochen, bis sowohl die Ölschicht wie die wss. Schicht vollständig klar sind. Nach dem Erkalten gieſst man in einen Scheidetrichter, schüttelt die äther. Lsg. dreimal mit wenig W. aus, befreit die wss. Auszüge vom Ä. u. fällt mit $BaCl_2$ die Schwefelsäure. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Olivenöle — nähere Mitteilungen darüber sollen folgen — wird bei der Abspaltung der Schwefelsäure durch Salzsäure, auch ohne Anwendung von Druck, Glycerin abgespalten; so entsteht auch beim Kochen von Olivenöl mit verd. HCl am Rückfluſs-

kühler Glycerin und freie Fettsäure. Über den Einfluß dieser Glycerinabspaltung auf die Analysenergebnisse bei der „Gesamtfettgehaltbestimmung" von Türkischrotölen hofft Vf., nähere Mitteilungen machen zu können; zur Bestimmung selbst empfiehlt er das Verf. von FINSLER-BREINL, nach welchem in einem etwas mehr als 200 ccm fassenden Kölbchen, dessen langer Hals in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist, 30 g Rotöl. in 100 ccm W. gel., mit 25 ccm H_2SO_4 so lange erhitzt werden, bis die abgeschiedene Fettmasse klar und durchsichtig ist. Man treibt dann die Fettschicht mit h. Kochsalz- oder Glaubersalzlsg. in den Hals hinauf und liest nach $^1/_2$ Stunde das Volum ab. Jeder Kubikzentimeter entspricht unter Berücksichtigung der D. 3% Gesamtfett. Bei der Bestimmung der D. der abgeschiedenen Fettsäuren aus drei Rotölen fand Vf., daß man die Zahl 0,945 als Mittel für die D. bei der Berechnung des Gesamtfettgehaltes dem FINSLER-BREINL'schen Verf. zu Grunde legen kann. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 5—8. Januar.) ROTH.

J. T. Hewitt u. T. S. Moore, *Eine Modifikation von Zeisel's Methode zur Bestimmung von Methoxylgruppen.* Die Modifikation besteht darin, daß in dem von ZEISEL beschriebenen App. (Monatshefte f. Chemie **6**. 989; C **86**. 439) der mit W. von 40° gefüllte Kühler durch eine Fraktionierkolonne ersetzt ist. Diese Verbesserung ist so wirksam, daß der W. mit suspendiertem, rotem Phosphor enthaltende Kaliapp. entbehrlich wird. Auch läßt sich die zum Aufbau des App. und zur Ausführung der Bestimmung erforderliche Zeit wesentlich abkürzen. Die auf diese Weise erreichbare Genauigkeit wird durch experimentelle Daten illustriert. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 8. 22/1. [16/1.*].) FAHRENHORST.

M. E. Pozzi-Escot, *Die Bestimmung von Äthylalkohol nach der Methode von Nicloux.* Diese Methode beruht auf der Reduktionswirkung des Äthylalkohols auf Chromsäure und Chromate in saurer Lsg. Diese Methode ist aber für Äthylalkohol durchaus nicht charakteristisch, vielmehr reduzieren alle bei der Gärung gebildeten Alkohole, wie auch Aldehyd selbst. Zudem war die Reduktionswirkung gleicher Mengen reinen Äthylalkohols bei peinlichster Innehaltung derselben Versuchsbedingungen sehr wechselnd. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 11—12. 15/1. Lab. von G. JACQUEMIN.) WOY.

Otto Schmatolla, *Die Bestimmung des Alkohols.* Bei den Prüfungen der alkoh. Präparate muß es auffallen, daß das DAB. auf die Mengenbestimmung des Alkohols keinen Wert legt. Statt den A. aus der D. des Destillates zu bestimmen, was zu umständlich wäre, schlägt Verfasser eine Differenzmethode vor, indem man die D. der Flüssigkeit vor u. nach Vertreibung des Alkohols bestimmt, wobei meist vorher eine Verdünnung, event. mit Filtration der zu untersuchenden Fl., vorgenommen werden muß, und der Destillationsrückstand auf das abgemessen Volum aufzufüllen ist. (Apoth.-Ztg. **17**. 44—45. 18/1.) WOY.

J. Dugast, *Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.* Zur Arbeitsweise von CURTEL (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 361; C. **1901**. II. 1217) bemerkt Vf., daß die indirekte Bestimmung nicht genauer ist, als die direkte, vielmehr die gleichen Resultate giebt. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 19. 15/1. Station agronomique d'Alger.) WOY.

A. Hebebrand, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Kartoffelmehls in Hefe.* Entgegen einer Bemerkung von ROHN (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **3**. 756; C. **1900**. II. 1281) hat Vf. mit der Schlämmmethode bei Bestimmung des Kartoffelmehls in Hefe befriedigende Ergebnisse erhalten, sobald eine bestimmte Arbeitsweise innegehalten wird. 1 g Hefe wird mit 20 ccm Sodalsg. (mit 7% wasserfreier Soda) angerieben und in das in ein Kelchglas gegebene Gemisch eine Minute lang Chlor eingeleitet. Das Chlorgas wurde in dem sehr praktischen MAYER'schen App. aus

Chlorkalkwürfeln entwickelt u. der Chlorstrom derart geregelt, daſs in der Sekunde etwa 4—5 Blasen die Waschflasche durchstrichen. Man füllt auf ca. 150 ccm auf, läſst eine halbe Stunde stehen, gieſst vorsichtig vom Bodensatz ab, rührt letzteren mit dest. W. auf, läſst wieder eine halbe Stunde stehen, gieſst ab und wiederholt dieses noch einmal. Der Bodensatz wurde dann auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit W. gründlich nachgewaschen und nacheinander mit A., Ä., PAe. behandelt. Nach einstündigem Trocknen bei 100—105° stellt die Stärke ein rein weiſses Pulver dar. Bei bekannten Gemischen von Kartoffelmehl u. Hefe lagen die Fehler unter 1%. Das Verf. läſst sich auch zur Bestimmung von Weizenmehl in Hefe anwenden. Man muſs jedoch je 2 Stdn. stehen lassen und erhält 60% des Weizenmehls als Rückstand, so daſs der Berechnung diese Zahl zu Grunde zu legen ist. An Stelle der Filter lassen sich mit Vorteil die GOOCH-NEUBAUER'schen Tiegel verwenden. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 5. 58—61. 15/1. Amtliche Stelle für die Unters. der Nahrungsmittel im Regierungsbezirk Kassel zu Marburg.) WOY.

Technische Chemie.

A. Granger, *Über die Schmelzbarkeit der in der Thon- und Glasfabrikation verwandten Silikate und Borate.* Vf. giebt einen Überblick über die von BISCHOF, SEGER und anderen unternommenen Verss., den Grad der Schmelzbarkeit u. Feuerfestigkeit der in der Thon- und Glasfabrikation benutzten Materialien aus ihrer chemischen Zus. herzuleiten; insbesondere werden die von KOCHS u. SEYFERT (Z. f. angew. Ch. 14. 720; C. 1901 II. 508) ausgeführten Arbeiten und die von diesen Autoren aufgestellten Formeln eingehend besprochen. Vf. kommt zu dem Schluſs, daſs zuverlässige Resultate auf diesem Gebiete bisher nicht gewonnen sind, und daſs weitere Unterss. werden unternommen werden müssen, bevor die in Frage stehende Aufgabe als gelöst betrachtet werden kann. (Mon. scient. [4] 16. I. 81—88. Februar.) HENLE.

Ferdinand Jean, *Untersuchung eines Antiseptikums für Bier.* Die aus Belgien stammende gelbe, stark saure Fl. war eine Mischung von 14,16 Tln. HCl u. 89,80 Tln. Kieselfluorwasserstoffsäure in 100 Tln. mit geringen Verunreinigungen. (Ann. Chim. anal. appl. 7. 16—17. 15/1.) WOY.

Arminius Bau, *Wie läſst sich mittels chemischer Untersuchung feststellen, ob ein Bier pasteurisiert ist?* Weder die äuſsere Beschaffenheit der Flaschen, noch der Geschmack geben ein sicheres Zeichen für die stattgehabte Pasteurisierung des Bieres ab. Der chemische Nachweis für dasselbe läſst sich aber dadurch feststellen, ob das Invertin geschwächt oder zerstört ist. Als zweckmäſsigstes Verf. wendet Vf. folgendes an: Je 20 ccm Bier werden das eine Mal aufgekocht, das andere Mal nicht aufgekocht mit je 20 ccm einer 20%ig. Rohrzuckerlsg. bei Zimmertemperatur 24 Stdn. lang aufbewahrt, dann mit ½ ccm Bleiessig vermengt, auf 50 ccm mit dest. W. aufgefüllt, filtriert u. polarisiert. Findet man beim Vergleiche beider Proben einen erheblichen Unterschied in der Ablenkung, so ist das Bier nicht pasteurisiert. Sind die Untersuchungsresultate gleich, oder stimmen sie ungefähr überein, so ist das Bier sicher pasteurisiert, und zwar wahrscheinlich bei Temperaturen, die 57,5° C. überschritten hatten. Geringe Abweichungen bei der Ablesung am Polarisationsapparat sind auf Versuchsfehler zurückzuführen. (Wchschr. Brauerei 19. 44—45. 24/1.) PROSKAUER.

Karl Windisch, *Ergebnisse der Untersuchung reiner Naturweine des Jahres 1900 aus den preuſsischen Weinbaugebieten.* Vf. teilt 42 Analysen von naturreinen Jungweinen des Jahres 1900 mit. Die spontane Säureabnahme schwankte auſser-

ordentlich und betrug bei Weifsweinen 5,1—48,4%, bei Rotweinen 31,2—67,2%. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 5. 49—54. 15/1. Önochem. Versuchsstation zu Geisenheim a. Rh.) Woy.

Paul Pollatschek, *Über Kokosbutter.* Vf. bespricht die verschiedenen Verff. und Patente, nach denen das durch erste Pressung gewonnene Kokosfett als Speisefett verarbeitet und unter Kunstnamen wie *Laureol, Palmin, Vegetalin, Kunerol* etc. in den Handel gebracht wird. Eine Besserung dieser Speisefette ist wohl jetzt nicht mehr erforderlich, aufser in den Fällen, wo diese Fette mit Feuchtigkeit in Berührung kommen, z. B. bei ihrer Verwendung zur Margarinefabrikation. Eine Margarine mit nur 5% Kokosfett nimmt bei ungesalzener Ware schon nach wenigen Tagen, bei gesalzener Ware im Sommer nach 14 Tagen bis 3 Wochen einen eigenartigen Estergeruch an, der nach Versa. des Vf.'s auf den Gehalt der Fette an Triglyceriden der flüchtigen Fettsäuren zurückzuführen ist. Von diesen wäre danach ein zur Margarinefabrikation geeignetes Kokosfett zu befreien. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 9. 4—5. 28—29. Januar. Februar.) Roth.

S. Aisinman, *Destillations- und Raffinationsmethoden der Schmierölfabrikation.* Eine Ewiderung auf den Vortrag von J. Berg auf dem ersten Pariser Petroleumkongrefs über: „Herstellung von Schmierölen durch Konzentration", sowie auf den Aufsatz von Berg über: „Die technisch wirtschaftlichen Verhältnisse in der Schmierölfabrikation zu Baku" (vergl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 8. 10. 70. 119. 139). (Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 9. 1—4. 25—27. Januar. Februar 1902. [7/12. 20/12. 1901.] Câmpina [Rumänien].) Roth.

J. M. Eder, *Edinol, eine neue Entwicklersubstanz.* Das Edinol der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (früher Paramol genannt) ist das salzsaure Salz des m-Amido-o-oxybensylalkohols; es gestattet, im Gegensatz zu den meisten Rapidentwicklern, auch konz. Edinolsodaentwickler darzustellen, z. B. durch Auflösen von 40 g Natriumsulfid in 100 ccm W., hierzu werden 10 g Edinol u. zur Lsg. 50 g kryst. Soda gegeben. Das Ganze füllt man mit Wasser auf 200 ccm auf. Beim Gebrauche verd. man diesen Entwickler mit der 5—10-fachen Menge W. Die Konzentration des Edinols läfst sich steigern, wenn man zur Auflösung des in der Na_2S-Lsg. suspendierten Edinols kaustisches Alkali zusetzt. Obige Firma bringt einen konz. Edinolentwickler in den Handel, der zum Gebrauche mit der 10—30-fachen Menge W. zu verdünnen ist; er arbeitet klar und giebt gut modulierte, kräftig gedeckte Negative. Vf. empfiehlt folgenden Entwickler: Edinol 10, Na_2S 100 und W. 1000 Tle. Zum Gebrauche wird die Lsg. mit gleichen Teilen Sodalsg. (1 : 10) oder mit der Hälfte Pottaschelsg. (1 : 10) vermischt. Die Teillsgg., für sich aufbewahrt, sind unbegrenzt haltbar. — Ein guter Rapidentwickler besteht aus 25 g Na_2S, 1000 ccm W., 4 g Edinol u. 2 g LiOH). Der Entwickler bringt die Mitteltöne gut zur Geltung. Bromkaliumzusatz wirkt bei diesen Entwicklern nur wenig verzögernd, aber sehr klar haltend; als Verzögerer eignet sich am besten die konz. wss. Lsg. von $NaHCO_3$.

Das Edinol eignet sich endlich, in entsprechender Verdünnung, zur Standentwickelung und zur Hervorrufung des latenten Bildes auf Bromsilberpapier. (Photogr. Korresp. 1902. Sep. v. Vf.) Proskauer.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12e. Nr. 123462 vom 22/12. 1900. [11/2. 1902].
Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chloralbromal-*

harnstoff. Bei der Kondensation von 1 Mol. *Harnstoff* mit 1 Mol *Chloral* u. 1 Mol. *Bromal*, bezw. den Hydraten dieser Verbb. entsteht der gemischt substituierte Harnstoff nach der Gleichung:

$$CO(NH_2)_2 + CH(OH)_2 \cdot CBr_3 + CH(OH)_2Cl_3 = 2H_2O + CO[NH \cdot CH(OH) \cdot CBr_3][NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3].$$

Dafs *Chloralbromalharnstoff* und nicht ein Gemisch von Chloralharnstoff und Bromalharnstoff vorliegt, ergiebt sich aus der einheitlichen Krystallform bei mkr. Unters., aus dem konstanten F., der sich selbst nach mehrfachem Umkrystallisieren nicht ändert, ferner aus der konstant bleibenden Zus.

Der Chloralbromalharnstoff bildet farblose, mkr. kleine Krystalle, F. 186°, in k. W. unl., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Amylenhydrat. Die Lsg. in verd. Kali- oder Natronlauge entwickelt beim Erwärmen oder nach kürzerem Stehen auch schon bei Zimmertemperatur reichliche Mengen Bromoform u. Chlf. Silbernitratlsg. wird auch beim Kochen mit dem Chloralbromalharnstoff nicht verändert, dagegen wird alkal. Silberlsg. momentan reduziert.

Das Prod. ist in erster Linie für die therapeutische Verwendung bestimmt.

Kl. 12p. Nr. 128116 vom 25/9. 1900. [8/2. 1902].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Acidylderivaten der Chinaalkaloide*. Analog wie bei der Einw. von Phenolcarbonaten auf Chinaalkaloide die Phenolester der Chininkohlensäure entstehen (vgl. Patent 117095; C. **1901**. I. 236), reagieren die Chinaalkaloide auch mit den Alphylestern beliebiger anderer organischer SS., indem sich unter Austritt des Phenols die Chinaalkaloidester der betreffenden SS., *Acidylchinaalkaloide*, bilden. Das Verf. gestattet auch die Herst. solcher Acidylchinaalkaloide, welche seither nicht gewonnen werden konnten, weil das Chlorid oder Anhydrid der betr. S. nicht bekannt war. Das *Acetylchinin*, $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot C_2H_3O$, entsteht durch Erhitzen von Chinin mit Phenylacetat oder mit p-Nitrophenylacetat auf 120—130°. Analog stellt man *Chininkohlensäureäthylester* (vgl. Patent 91370; C. **97**. I. 1141) u. *Benzoylchinin* durch Erhitzen von Chinin mit Äthylkohlensäurephenylester, bezw. mit Benzoesäurephenylester oder Benzoesäure-o-kresylester dar. Beim Erhitzen von Chinin mit Salol auf 140—150° erhält man *Salicylchinin*, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{23}N_2O$. Das Reaktionsprod. wird mit Bzl. zerrieben und die Base durch eine verd. S. ausgezogen; durch Zusatz von Ammoniak zur sauren Lsg. fällt man das Salicylchinin, farblose Krystalle (aus A.), F. 140°, unl. in W. und Bzn., ll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf.; liefert mit SS. wohlcharakterisierte Salze. Das analog hergestellte *Salicylchinidin*, weifses Pulver, sll. in A., Ä., Bzl. und Chlf., giebt auf Zusatz von Salicylsäure zur äth. Lsg. salicylsaures Salicylchinidin, weifse Nadeln (aus A.), F. 168°. Das aus Chinin und Zimmtsäurephenylester dargestellte *Cinnamylchinin*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{23}N_2O$, krystallisiert aus Ä. in feinen, weifsen Nadeln, F. 111°, ll. in A., Ä. und Bzl., wl. in W. und Lg. *Succinylchinin*, $C_2H_4(CO_2 \cdot C_{20}H_{23}N_2O)_2$ (aus Chinin und Bernsteinsäurephenylester), krystallisiert aus A. in grofsen Nadeln, F. 97°, ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf. Beim Erhitzen von Chinin mit Carbaminsäurephenylester und Xylol auf 130 bis 140° bildet sich *Amidokohlensäurechininester*, $NH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{23}N_2O$, farblose Krystalle (aus verd. A.), F. 210°; ll. in A., Bzl., Chlf. u. in SS., unl. in PAe.

Kl. 12p. Nr. 128117 vom 5/2. 1901. [8/2. 1902].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Thioxanthin (2,6-Dioxy-8-thiopurin)*. Man kann *Thioxanthin (2,6-Dioxy-8-thiopurin)* aus *Harnsäure* herstellen, indem man letztere in Form ihrer Alkalisalze in wss. Lsg. oder Suspension mit *Schwefelkohlenstoff* unter Druck erhitzt; die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} NH \cdot CO \cdot C \cdot NH \\ | \quad\quad \| \\ CO \cdot NH \cdot C \cdot NH \end{matrix} > CO + CS_2 + H_2O = \begin{matrix} NH \cdot CO \cdot C \cdot NH \\ | \quad\quad \| \\ CO \cdot NH \cdot C — N \end{matrix} > C \cdot SH + CO_2 + H_2S.$$

Kl. 12p. Nr. 128212 vom 3/2. 1901. [8/2. 1902].

Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Homologen des Xanthins* Wie beim Xanthin kann man auch bei den gemäfs Patentschrift 121224 (C. **1901**. II. 71) darstellbaren Homologen des Xanthins, welche am Kohlenstoffatom-(8) alkyliert sind, die freien Imidwasserstoffe durch Alkylgruppen substituieren.

Die Alkylierung kann sowohl durch Einw. von Halogenalkylen auf die wss. oder wss.-alkoh. Lsg. der Alkalisalze der *(8)-Alkylxanthine* ausgeführt werden, als auch durch Behandlung der trockenen Alkali-, Erdalkali-, Silber- oder Bleisalze mit den betreffenden Halogenalkylen.

1,3,7 8-Tetramethylxanthin oder *8-Methylcaffeïn* entsteht bei der Methylierung von *8-Methylxanthin* oder von *3 8 Dimethylxanthin* oder *1,3,8-Trimethylxanthin*. Das 8-Methylcaffeïn krystallisiert aus h. W. in glänzenden, langen, konzentrisch verwachsenen Nadeln, sintert beim Erhitzen wenig bei 205°, schm. bei 207—208,5° u. sublimiert bei höherer Temperatur unzers. in feinen Nädelchen; es l. sich in etwa 1,6 Tln. h. W.; zll. in h. A., Essigester, Bzl., Aceton, sll. in k. Chlf. Durch Einw. von Jodmethyl auf das trockene Dikaliumsalz von 8-Methylxanthin erhält man *3,7,8 Trimethylxanthin*, feine, glänzende Nädelchen (aus h. W.), kurze, derbe Prismen (aus h. A.) Beim Erhitzen sintert das Trimethylxanthin von 296° ab etwas zusammen und schm. dann bei 302—303° zu einer wenig gefärbten Fl.; beim vorsichtigen Erhitzen auf höhere Temperatur sublimiert es in farblosen, feinen Nädelchen.

3,7,8-Trimethylxanthin löst sich in 18 Tln. h. W., ist l. in h. A., ll. in verd. SS., Alkalien und Ammoniak. Sehr konz. Natronlauge fällt das in feinen, verfilzten Nädelchen krystallisierte Natronsalz.

Die ammoniakalische Lsg. giebt mit ammoniakalischer Silberlsg. erst nach Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks ein farbloses, gallertartiges, beim Kochen vollständig beständiges Silbersalz. Aus der Lsg. in verd. Salpetersäure krystallisiert auf Zusatz von Silbernitrat ein Doppelsalz in büschelförmig verwachsenen Nadeln.

1,3 8-Trimethyl-7-benzylxanthin, aus 1,3,8-Trimethylxanthin u. Benzylchlorid, bildet feine, büschelförmig verwachsene Nädelchen, F. 159—160,5°.

8-Methyl-1,3,7-triäthylxanthin, aus 8-Methylxanthin u. Jodäthyl, krystallisiert in derben, glasglänzenden, gut ausgebildeten Prismen, welche von 128° ab zusammensintern und bei 132—133° schm.; bei höherer Temperatur sublimiert die Substanz unzers. in feinen Nädelchen.

Ferner wurden noch dargestellt das *1,3,7-Trimethyl-8-äthylxanthin* (durch Methylierung des 8-Äthylxanthins), welches in sternförmig verwachsenen, derben Nädelchen krystallisiert u. bei 186—187,5° schm., sowie das *3,7,8-Triäthylxanthin* (durch Äthylierung des 8-Äthylxanthins), welches aus W. in gut ausgebildeten, sechsseitigen Täfelchen krystallisiert, F. 210—212°, nachdem bei 195° gelinde Sinterung eingetreten ist.

Die neuen Verbb. sollen zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 129024 vom 2/5. 1901. [10/2. 1902].

Anilinfarben- und Extraktfabriken, vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren dialkylierter p-Amido-p_1-oxydialphylamine*. Bisher unbekannte Sulfosäuren von dialkylierten p-Amido-p_1-oxydialphylaminen werden erhalten, wenn man die korrespondierenden *Indophenole* mit Lsgg. normaler *Sulfite* in der Kälte, bezw. bei gewöhnlicher Temperatur oder zur Beschleunigung der Umsetzung in der Wärme behandelt. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der Sulfosäure aus dem *Indophenol* aus *p-Amidodimethylanilin* u. *Phenol*, bezw. *o-Kresol*, feine Krystallnadeln, ll. in sd. W. und in k. Alkalicarbonatlsgg.; Oxydationsmittel geben in saurer Lsg. eine reinblaue Färbung der *Indophenolsulfosäure*, die durch Zusatz von Alkalien blaugrün gefärbt wird, bezw. unverändert bleibt. Die Sulfogruppe scheint nicht im Phenolkern enthalten zu sein, weil die Sulfosäuren dieser Konstitution, welche z. B. erhalten werden durch Zusammenoxydieren von p-Amido-

dimethylanilin mit Phenol-o-, bezw. -m-sulfosäuren u. Reduktion der entsprechenden Indophenole, andere Eigenschaften zeigen, z. B. bei saurer oder alkal. Oxydation u. beim Verschm. mit Alkalipolysulfid, und schon in k. W. äufserst ll. sind.

Kl. 22a. Nr. 128456 vom 5/5. 1901. [11/2. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines roten, zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs aus p-Nitranilin-o-sulfosäure.* Durch Vereinigung von diazotierter *p-Nitranilin-o-sulfosäure* mit *β-Naphtol* wird ein Monoazofarbstoff erhalten, welcher besser zur Farblackbereitung geeignet ist, als der aus diazotiertem p-Nitranilin u. *β*-Naphtol.

Kl. 22a. Nr. 128619 vom 19/5. 1901. [11/2. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Diazofarbstoffs für Wolle aus o-p-Diamidophenol-o-sulfosäure.* Der neue durch seine Echtheitseigenschaften ausgezeichnete Diazofarbstoff wird erhalten durch Tetrazotierung der *o-p-Diamidophenol-o-sulfosäure* u. Kuppelung mit 2 Äquivalenten *β-Naphtol.* Diese bisher nicht bekannte Sulfosäure wird durch Reduktion des sauren Kalisalzes der *o-p-Dinitrophenol-o-sulfosäure* mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten; durch starkes Abkühlen wird aus der Lsg. das salzsaure Salz der neuen Sulfosäure abgeschieden, die, wie ihre Alkalisalze, in W. ll. ist.

Kl. 22b. Nr. 127459 vom 16/11. 1900. [11/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 107730 vom 21/10. 98.; vgl. letztes Zus.-Pat.: 127458; s. S. 506.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a./M., *Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe.* Ersetzt man im Verf. der Patentschrift 127458 die dort verwendeten 4,8-Dinitro-1,5-dihalogenanthrachinone durch die *4,5-Dinitro-1,8-dihalogenanthrachinone* (erhältlich durch Nitrieren der *1,8-Dihalogenanthrachinone*), so werden ebenfalls sämtliche negativen Gruppen gegen Alphylidoreste ausgetauscht unter B. von Farbstoffen, welche, wie aus der Konstitutionsformel ohne weiteres hervorgeht, identisch sind mit den Farbstoffen der Patentschrift 127458.

Kl. 22b. Nr. 128573 vom 11/7. 99. [11/2. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes aus Dibrom-1,5-diamidoanthrachinon.* Das durch Behandeln von *1,5-Diamidoanthrachinon* in Eg. mit Überschufs von Brom bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene *Dibrom-1,5-diamidoanthrachinon* (F. 274°) geht durch Behandlung mit Borsäure in schwefelsaurer Lsg. u. Nachbehandeln mit rauchender Schwefelsäure in einen blauvioletten Farbstoff über. Von den Bromderivaten, welche gemäfs der franz. Patentschr. 286684 zur Darst. analoger Farbstoffe benutzt werden, ist das zur Darst. des neuen Farbstoffs dienende Bromderivat verschieden; das nach der Vorschrift des franz. Patents durch Einw. von Brom auf trockenes 1,5-Diamidoanthrachinon erhältliche Bromderivat (vgl. Beispiel 2 des Patents 104901, s. C. **99**. II. 1038), z. B. schmilzt bei 330°. Der neue Farbstoff erweist sich dann auch als wesentlich verschieden von denen genannter franz. Patentschrift.

Kl. 22b. Nr. 128753 vom 7/12. 1900. [13/2. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* Die Halogensubstitutionsprodukte von Amidoverbb. des Anthrachinons, von am Stickstoff substituierten Derivaten derselben, sowie von Sulfosäuren dieser Verbb. (Patente 106227. 113292. 114840 u. 114262; vgl. C. **1900**. I. 740; II. 654. 1092 u. 1143; amerikan. Patente 631607 u. 631608; brit. Patente 8051/99 u. franz. Patent 292271) werden in ähnlicher Weise, wie sie beim Verschmelzen mit aromatischen Aminen Farbstoffe liefern (Patentschr. 109261; vgl. C. **1900**. I. 1296), die amerikan. Patentschr. 632621 u. 640986, die französische Patentschr. 298819 auch durch Erhitzen mit Sulfosäuren aromatischer Amine, insbesondere schon z. B. beim Erhitzen in wss. Lsg., ev. in Ggw. eines Salzes der Alkalien

oder der alkal. Erden in analoge Farbstoffe übergeführt. Hierdurch werde Regel auch schon bei Verwendung unsulfierter Anthrachinonderivate sofort löaliche Farbstoffe erhalten; sofern dies in einzelnen Fällen nicht statthat, ode gesteigerte Löslichkeit des erhaltenen Produktes erwünscht ist, unterwirft ma gewonnene Prod. noch einer Sulfierung bis zur Erzielung voller Wasserlöslichke

Kl. I.

Kl. 22b. Nr. 128574 vom 31/5. 1901. [11/2. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zu. Darstellung acylierter, asymmetrischer Dialkylrhodamine.* Auf indirektem Wege werden die bereits bekannten *asymmetrischen Dialkylrhodamine* leicht u. fast quantitativ erhalten durch Kondensation (z. B. mittels konz. Schwefelsäure) von *Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren* mit *Acyl-m-amidophenolen* und Abspaltung des Säureradikals, z. B. durch Erwärmen mit verd. Mineralsäure. Als Acyl-m-amidophenole werden verwendet: *m-Oxyacetanilid (Acetyl-m-amidophenol)* und *m-Oxybenzanilid (Benzoyl-m-amidophenol)*, als Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren: *Diäthyl-* und *Dimethylamidooxybenzoylbenzoësäure.*

Kl. 22d. Nr. 128725 vom 26/5. 1900. [14/2. 1902].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffs.* Ein Baumwolle in schwefelnatrium- u. kochsalzhaltigem Bade in grünschwarzen Tönen von grofser Intensität — die durch Wasserstoffsuperoxyd nicht in Indigoblau übergehen, sondern den schwärzlichen Ton beibehalten — färbender Schwefelfarbstoff wird erhalten durch Kochen von *Dinitrochloroxydiphenylamin*, $(NO_2)_2^{4,6}\cdot C_6H_3NH—C_6H_2\cdot OH^4\cdot Cl^5$, mit Schwefel u. Schwefelalkalien in wss. Lsg. Letzteres Amin (fast unl. in W., ll. in Ätzalkalien, wl. in k., ll. in h. A., aus A. in roten Nädelchen, F. 180°) wird erhalten durch Erhitzen von *Dinitrochlorbenzol* (1 : 3 : 4) mit *2-Chlor-4-amidophenol* (Beilstein, III. Aufl., II. 727) bei Ggw. säurebindender Mittel in einem geeigneten Lösungsmittel.

Kl. 22d. Nr. 128815 vom 29/5. 1901. [14/2. 1902].

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung grüner substantiver Schwefelfarbstoffe aus Alphylsulfon-p-amidophenolen.* Grüne Schwefelfarbstoffe werden erhalten durch Einw. von Schwefel u. Schwefelalkali, bezw. Alkalipolysulfiden auf Alphyl-*(Phenyl- oder o- oder p-Tolyl-)sulfon-p-amidophenole* bei Temperaturen von 180—220°. Die *Alphylsulfon-p-amidophenole*, von denen das p-Tolylderivat bereits von J. Tröger u. P. W. Uhlmann, J. pr. Chem. **51**. [neue Folge] 438, beschrieben worden ist, werden leicht und in vorzüglicher Ausbeute erhalten durch Kondensation der aromatischen Sulfochloride mit p-Amidophenol u. Alkali in molekularen Verhältnissen in wss. Lsg. bei 60—70°. F. des in Blättchen krystallisierenden o-Tolylsulfon-p-amidophenols 144°, F. des mehr nadelförmigen Phenylsulfon-p-amidophenols 153—154°.

Kl. 22e. Nr. 128575 vom 12/10. 1900. [11/2. 1902].

Arnold Rathgen, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Mono- u. Dibromindigo.* Erfolgt, wie nach vorliegender Erfindung, die direkte Einw. von *Brom* auf Indigo unter Ausschlufs von Wasser, aber event. unter Anwendung indifferenter Verdünnungs- oder Lösungsmittel wie Eg. bei nicht zu hoher Temperatur, so findet keine weitgehende Zers. (vgl. Erdmann, J. pr. Chem. **19**. 358 u. Beilstein, III. Aufl. II. 1619—20), sondern die B. von Bromsubstitutionsprodd, des Indigos in fast quantitativer Ausbeute statt. 1 Mol. Brom liefert Mono-, 2 Mol. liefern Dibromindigo. *Monobromindigo* sieht aus wie Indigo, l. in konz. Schwefelsäure mit einer Farbe, die zwischen der gelbgrünen des Indigos und der smaragdgrünen des Dibromindigos liegt; sublimiert unter starker Verkohlung u. B. violettroter Dämpfe; durch Sulfierungsmittel wird es etwas schwieriger wie Indigo sulfiert; durch Reduktionsmittel wird er in die entsprechende Leukoverb. übergeführt. Der Dibromindigo ist identisch mit dem von Baeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1315, bereits beschriebenen.

Kl. 22e. Nr. 128727 vom 6/8. 99. [11/2. 1902].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines violettroten Indigofarbstoffs und seiner Sulfosäuren.* Die Darst. geschieht durch Überführung des *p-Chlor-o-nitrobenzaldehyds* nach bekannten Methoden in den Indigofarbstoff. — Zur Darst. des ersteren führt man entweder *p-Chlortoluol* durch Chlorieren der Seitenkette, oder *Benzylchlorid* durch Chlorieren im Kern in *p-Chlorbenzylchlorid* über (s. LIEBIG's Ann. **146**. 320), nitriert dieses in üblicher Weise und wandelt das *Nitrochlorbenzylchlorid* nach bekannten Methoden in p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd um, sei es durch Behandeln mit Natriumacetat oder Soda oder durch deren successive Einw. (vgl. Patentschr. 48722 u. 104360, s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. R. 788 u. C. **89**. II. 1008 u. **99**. II. 950) oder gemäfs dem Verf. des Patentes 91503 (s. C. **97**. I. 1007) u. dessen Zusätzen; oder man führt *p-Chlor-o-nitrotoluol*, enthältlich durch Nitrieren von p-Chlortoluol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 797 u. **19**. 2439), sowie aus *o-Nitro-p-toluidin* (LIEBIG's Ann. **158**. 336) durch Chlorieren in *p-Chlor-o-nitrobenzylchlorid* u. dies wie oben weiter in den entsprechenden Aldehyd über. Endlich kann man p-Chlor-o-nitrotoluol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure von ca. 30—45° Bé. bei Temperaturen von über 100° (z. B. 145—165°) unter Anwendung von Druck direkt in den p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd, (F. 67—68°, sll. in Aceton; liefert eine krystallinische Bisulfitverbindung) überführen.

Die Umwandlung desselben in den Indigofarbstoff wird nach den für die Darst. von Indigo aus o-Nitrobenzaldehyd bekannten Methoden, insbesondere durch Behandeln mit Aceton und Alkali bewirkt. Es kann dies sowohl direkt geschehen, als auch in der Weise, dafs man das intermediär entstehende *p-Chlor-o-nitrophenylmilchsäuremethylketon* zuerst isoliert und entweder als solches oder nach vorheriger Umwandlung in seine Bisulfitverb. aufserhalb oder auf der Faser durch Alkali in den Chlorindigo überführt. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure oder anderen sulfierenden Mitteln wird derselbe in die wasserlösliche Sulfosäure übergeführt, welche z. B. ein wl., aus sd. W. umkrystallisierbares Barytsalz liefert.

Kl. 40a. Nr. 128535 vom 25/12. 1900. [11/2. 1902].

Alfred Dorsemagen, Aachen, *Verfahren zur Verarbeitung von zink- u. kieselsäurehaltigen Stoffen.* Zinkoxyd- und Kieselsäure (Gangart) gleichzeitig enthaltende Stoffe werden in Mischung mit Kohle dem elektrischen Carbidprozefs unterworfen, so dafs mittels desselben Verf. gleichzeitig Zink und Siliciumcarbid gewonnen wird.

Kl. 89c. Nr. 128443 vom 29/11. 99. [10/2. 1902].

J. N. Lehmkuhl, Arnheim (Holland), *Verfahren zur Reinigung von Diffusions- und Rübenrohsäften.* Um vor der Behandlung der Diffusions- und Rübenrohsäfte mit Kalk schon eine Ausscheidung der Eiweifsstoffe u. in einer Weise zu bewirken, dafs bei der darauf folgenden Kalkscheidung ein Wiederauflösen derselben nicht stattfindet, wird die Ausscheidung durch Zusatz von Aluminiumsulfat — und zwar nicht über 0,5 % — zum Rohsaft und Erwärmen auf etwa 90° bewirkt, worauf die Behandlung mit Kalk unter nachfolgendem Sieden erfolgt. Diese Behandlung mit Kalk kann in zwei Phasen erfolgen, und zwar derart, dafs zunächst nur so viel Kalk (etwa 0,3—0,5 %) zugesetzt wird, als zur Filtration des Saftes erforderlich ist, worauf nach erfolgter Filtration durch ein beliebiges mechanisches Filter der filtrierte Saft erst mit einer sehr geringen Menge Kalk (z. B. 0,5 %) von neuem versetzt, stark gekocht und saturiert wird. Hierdurch wird eine schädliche Einw. des Kalkes auf etwa im Saft enthaltene Rohfaser verhindert. Ist solche aber überhaupt nicht im Rohsaft, etwa infolge guter Pülpefänger, vorhanden, so kann der Kalkzusatz auf einmal erfolgen, worauf kräftig gekocht wird, wodurch in jedem Falle alles Aluminiumhydroxyd aus der Lösung entfernt wird.

Schlufs der Redaktion: den 10. Februar 1902.

Grenet, L. 515.
Guillet, L. 522.
Guye, P. A. 516.
Hantzsch, A. 522. 526.
Hebebrand, A. 541. 542. 545.
Herbig, W. 544.
Hewitt, J. T. 545.
Hoyermann, H. 525.
Iwanoff, K. S. 531.
Jean, F. 546.
Jensen, O. 537.
Kahlbaum, G. W. A. 519.
Köhler 536.
Kühn, A. 509.
Lapworth 526.
Lebeau, P. 520.
Lidbury, F. A. 514.
Loew, O. 531.
Louguinine, W. 521.
Lunge, G. 541.
Mailhe, A. 520.
Mallet, E. 516.
Marion 540.
Matuschek, J. 524.
Mazé, P. 532.
Menzies, A. W. C. 509.
Moissan, H. 521.
Moore, T. S. 545.
Moureu, C. 522.
Nagel, O. 540.
Orgler, A. 531.
Penzer, T. 529. 536.
Pekár, D. 513.
Perkin, A. G. 528. 532.
Pfanhauser jr., W. 521.
Pollatschek, P. 547.
Pommerrenig, E. 584.
Poxzi-Escot, M. E. 540. 545.
Pröscher, F. 533.
Prokopeczko, A. 526.
Rabe, H. 510.
Roi, du 536.
Rosemann, R. 536.
Roth, K. 519.
Rutherford, E. 511.
Schmatolla, O. 545.
Schreinemakers, F. A. H. 518.
Schürhoff 540.
Schukareff, A. 521.
Schwalbe, C. 509.
Senier, A. 526. 527.
Siedler, P. 519.
Smits, A. 516.
Soddy, F. 511.
Springer, E. 528.
Strohmer, F. 539.
Taffe, H. 544.
Truchot, P. 543.
Vaudin, L. 535.
Vincent, C. 521.
Wadmore, J. M. 525.
Wagner, H. 530.
Walsh, T. 526.
Windisch, K. 546.
Wislicenus, H. 513.
Zacharias, P. D. 518.
Ziegenbein, H. 530.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 17. Februar 1902.

12 o. F. 15710. **Phtalchlorimid**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/12. 1901.

12 e. K. 20261. **Fettsäureanhydride**, Verfahren zur Darstellung von —, insbesondere von Essigsäureanhydrid, aus fettsauren Salzen und Chlorschwefel. Dr. Henri Kessler, Paris. 10/11. 1900.

12 o. M. 19085. **Parfümerie**, Verfahren zur Darstellung von für die Therapie und — wertvollen Ausgangsmaterialien. Charles Moureu, Paris. 7/1. 1901.

12 p. St. 6624. **Hämoglobintannin**, Verfahren zur Darstellung eines Präparats, das eine Verbindung von — mit Pepsinsalzsäure enthält. Dr. Hermann Stern, Berlin. 25/10. 1900.

22 a. B. 29746. **Disazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren, sekundären —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 30/7. 1901.

Klasse:

22 a. F. 12902. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver — aus β-Amidonaphtolsulfosäure. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10/5. 1900.

22 d. K. 20427. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger, substantiver —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 3/12. 1900.

22 e. B. 29479. **Indigo**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16/4. 1901.

80 b. B. 29623. **Asbestkörper**, Verfahren zur Herstellung von — durch Zusammenpressen von zerkleinertem Asbest ohne Anwendung von Bindemitteln. Dr. J. Bernfeld, Berlin. 11/7. 1901.

80 b. S. 14992. **Asbestfaser**, Verfahren zum Imprägnieren aus — u. dgl. hergestellten Gegenständen mittels organischer Siliciumverbindungen; Zus. z. Anm. S. 13656. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 17/5. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von **Arnold Reissert.**

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Grosses Fabrik-Etablissement

der Farbenbranche zu verkaufen.

Die im Konkurs befindlichen Farbwerke Homburg v. d. Höhe mit vier Bleiweisskammern mit einer Jahresproduktion von 500 000 kg Bleiweiss und vier Mennigöfen mit 500 000 kg Leistungsfähigkeit soll zum freihändigen Verkauf ausgeboten werden.

Gebäude und maschinelle Einrichtungen mit Gesamtareal von $4^1/_2$ Morgen sind in tadellosem Zustande und teilweise ganz neu.

Der Betrieb ist mit gutem Arbeiterstamm aufrechterhalten und treue, solvente Kundschaft vorhanden. Taxwert der Fabrik, welche sehr erweiterungsfähig ist, mit Anlagen Mark 230 000.

Nähere Auskunft erteilt Reflektanten

der Konkursverwalter

Cl. Scheyda, Rechtsanwalt,
Homburg v. d. H.

Die Inhaber des D. R.-P. 103218
Lebrun & Cornaille in Paris
betreffend:

„Acetylenentwickler mit um eine horizontale Achse drehbarem Carbidbehälter"

wünschen mit Interessenten behufs Ausbeutung der Erfindung in Verbindung zu treten. Gefl. Anfragen vermittelt das Patentanwalts-Bureau von C. Kesseler, Dorotheenstr. 32, Berlin NW. 7.

Erstklassige Schweizerfirma
sucht Verbindung
mit leistungsfähigen Fabriken und Importhäusern in **Chemisch-technischen** und **Pharmaceutischen Artikeln** (Droguen). Offerten unter **Z. P. 1190** an **Rudolf Mosse, Zürich.**

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I

gegr. 1874

Inhaber:

Patentanwalt **Dr. B. Alexander-Katz.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. **Mineralogische** Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur - Chemie. **Pharmacie. Nahrungsmittel** Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: F. Schneider, Berlin.

Nr. 10.
S. 553–612.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauer in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Ertold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. W. Hittorf, Bestimmungen der Überführungszahlen der Ionen etc. 553. — Henri Becquerel, Eigenschaften der Strahlung der radioaktiven Körper 553. — L. Benoist, Experimentelle Bestimmung verschiedener Sorten von X-Strahlen etc. 553. — L. E. O. de Visser, Versuch einer Theorie über langdauernde Phosphoreszenz etc. 553. — P. Drude, Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch 554. — O. Sackur, Zur physikalischen Chemie der Schwefelsäure 554. — C. T. R. Wilson, Über die spontane Ionisation der Gase 555. — G. C. Schmidt, Chemische Wirkungen der Kathodenstrahlen 555. — P. Walden und M. Centnerszwer, Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel 556. — G. Bodländer u. R. Fittig, Das Verhalten der Molekularverbb. etc. 556. — W. R. Whitney u. J. E. Ober, Ausfällung der Kolloide 557. — Felix Lengfeld, Einige Anwendungen von J. J. Thomson's Werk über den Bau des Atoms etc. 557. — Frank K. Cameron u. Atherton Seidell, Löslichkeit von Gips etc. 558.

Anorganische Chemie. T. Slater Price, Wirkung von kolloidalem Platin etc. 558. — de Forcrand Fonzes-Diacon, Vergleich der Eigenschaften des Selen- und Schwefelwasserstoffs 559. — Rudolf Schenck, Über den roten Phosphor 559. — P. Lebeau, Wirkung von Lithiumammonium etc. 560. — Henri Moissan, Eigenschaften des geschmolzenen Kalkes 560. — A. Werner u. J. Klien, Über Tetraquodiammin- u. Diacidodiaquodiamminchromsalze 561. — J. W. Mac Bain, Oxydation von Ferrolösungen etc. 563. — Volkmar Kohlschütter, Doppelsalze des Kadmiums etc. 563. — Berthelot, Analyse einiger antiker Metallgegenstände 564. — O. Boudouard, Über die Aluminiummagnesiumlegierungen 564.

Organische Chemie. R. Zaloziecki u. G. Frasch, Unters. des galizischen Erdöls 564. — Augustus Edward Dixon, Die Einwirkung von Phosphortrithiocyanat auf Alkohol 565. — E. Roux, Derivate des Glucamins 565. — C. Marie, Über die Oxyisopropylhypophosphorsäure 565. — Georges Leser, Über die β-Diketone 566. — R. Marquis, Hydrolyse des Brenzschleimsäureurethans 567. — Marcel Desfontaines, Wirkung des Aluminiumchlorids etc. 567. — Henri Moissan, Neue Synthese der Ameisensäure 568. — Otto Diels, Einwirkung des Semicarbazids 568. — Fr. Fichter u. Benno Mühlhauser, Messungen an der α-Äthylidenglutarsäure 569. — E. Knoevenagel, Zur Kenntnis der Keton- und Säurespaltung etc. 569. — E. Knoevenagel u. E. Speyer, Kondensierende Wirkung orga-

nischer Basen 569. — L. Claisen und K. Meyer, Amid der Acetessigsäure 570. — Richard Willstätter, Über Betaine 570. — Max D. Slimmer, Über Aminovaleriansäuren 574. — W. H. Perkin sen., Die magnetische Drehung einiger polyhydrischen Alkohole, Hexosen etc. 576. — H. Pellat, Die spezifische Drehung des Zuckers etc. 576. — Marcel Delépine, Stickstoffschwefelverbb. I. Imidodithiokohlensäureester: Bildung, Konstitution und allgemeine Reaktionen 576; II. Darstellung und Eigenschaften der Imidodithiokohlensäureester 577. — W. Falta, Die Oxydation stickstoffhaltiger Substanzen 577.. — Br. Pawlewski, Berichtigung 577. — R. Gnehm und L. Veillon, Zur Kenntnis des m-Oxyphenyl-p-tolylamins 578. — J. Mai, Azofarbstoffe aus Methylphenylglycin 580. — J. Troeger und F. Hurdelbrink, Über in p-Stellung monohalogensubstituierte arylthiosulfonsaure Salze 581. — Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux, Derivate des Toluol-p-sulfochlorids etc. 582. — W. Borsche und U. Locatelli, Über Kresylpurpurate 582. — Hähle, Über Guajakolsulfonsäure 583. — H. Cousin, Wirkung der Salpetersäure etc. 583. — Heinrich Biltz u. Thankmar Arnd, Einwirkung von Semicarbazid auf Benzil 584. — Paul Thibault, Über krystallinisches Wismutsalicylat und -gallat 584. — Robert Kahn, Über Derivate der 3-Nitrophtalsäure 585. — Martin Onslow Forster und Frances M. G. Micklethwait, Studien in der Camphanreihe 585. — E. E. Blaise u. G. Blanc, Wanderung der Methylgruppe im Camphermolekül 585. — H. Seyler, Neuer Bestadteil im deutschen Salbeiöl 586. — Georges Darzens, Über Ylang-Ylangöl 586. — Otto Diels u. Arthur Bibergeil, Zur Kenntnis des o-Diphenols 586. — F. Kehrmann, Zwei Berichtigungen 587. — Richard Möhlau und M. Heinze, Synthese arylierter Leukauramine 587. — Richard Möhlau, M. Heinze u. R. Zimmermann, Neue Reaktionen der Leukauramine 588. — John Theodore Hewitt und Samuel James Manson Auld, Die Beziehung zwischen der Orientierung der Substituenten und der Konstitution des Benzolazo-α-naphtols 589. — E. Erlenmeyer jr. und J. Kunlin, Synthese der α-Naphtoësäure etc. 589. — F. Kehrmann u. M. Mattisson, Über ein Nitrat des Phenanthrenchinons 590. — Richard Willstätter u. Friedrich Ettlinger, Bildung des Pyrrolidinringes 590. — K. Miniat, Über das Monooxybenzalbromindanon 590. — W. Marckwald und H. Dettmar, Über das Isochino-β-pyridin 591. — F. Ullmann, N. A. Racovitza und Melanie Rozenbrand, Über Phenylnaphtakridinderivate 592. — F. Ullmann, M. Rozenbrand, B. Mühlhauser und E. Grether, Über 3'-Alkylamino-9-phenyl-1,2-naphtakridine 593. — O. Hesse, Zur Kenntnis des Ecgonins 595. — James J. Dobbie u. Alexander Lauder, Corydalin 596; Die Beziehung des Corydalins zum Berberin 596. — F. Kehrmann und A. Saager, Über das einfachste Azoxon 596.

Physiologische Chemie. P. Mazé, Umwandlung von Fetten in Zucker etc. 596. — E. Leuscher, Säurebildung in den Citronen 597. — J. Hämmerle, Auftreten von Gerbstoff etc. bei Acer Pseudoplatanus im ersten Jahre 597. — H. Stassano und F. Billon, Zur Kenntnis der Einwirkung des Lecithins etc. 598. — E. Pflüger, Über Kalkseifen etc. 598. — F. Tangl, Zur Kenntnis des P-, Ca- und Mg-Umsatzes bei Pflanzenfressern 598. — Th. Bokorny, Zur physiologischen und Säureproteolyse 598. — Gabriel Bertrand, Über einen früheren Versuch von Berthelot, betr. die Umwandlung von Glycerin in Zucker durch das Hodengewebe 599.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. H. Kionka, Die Giftwirkung des als „Präservesalz" zur Fleischkonservierung verwandten schwefligsauren Natriums 599. — Orla Jensen, Über das Ranzigwerden der Butter 599.

Analytische Chemie. L. Barthe, Betrachtungen über die Trennung von Arsen und Antimon, wenn sie in geringen Mengen gemischt sind, mittels der „klassischen Methode" 600. — C. Arnold u. C. Mentzel, Zum qualitativen Arsennachweis 600. — R. G. van Name, Der Einfluß der Salzsäure etc. 601. — G. Meillère, Zerstörung der organischen Substanzen bei der Unters. auf Phosphor etc. 601. — Loxley Meggitt, Die Probenahme und Vorbereitung von Kunstwolle etc. für die Analyse 602. — C. Beger, Zur Methode der Fettbestimmung in Futtermitteln 602. — Varges, Zur Harnkonservierung 603. — A. u. P. Andouard, Der „White Spirit" 603. — A. Goske, Ermittelung des Hafermehlgehaltes im Haferkakao 603.

Technische Chemie. P. Nauhardt, Über elektrolytische Behandlung des Zinns 604. — P. Lebeau, Über den Zustand, in welchem das Silicium im Gußeisen etc. mit geringem Gehalt vorkommt 604; Einwirkung einiger Reagenzien auf das amorphe Silicium 604; Zementierung des Eisens durch Silicium 604. — James D. Darling, Herstellung und Verwendung von metallischem Natrium 604. — Bohuslav Procházka, Bei welchem Feuchtigkeitsgehalte des Bodens keimen die Rübenknäuel am besten? 605. — H. Bornträger, Zusammensetzung der aus hellem Torf gewonnenen Zuckermelasse 605. — Geo. Archbold, Die Fabrikation von Maisstärke 605. — E. Leuscher, Gewinnung von Arrowroot 605. — J. T. Hewitt, Der verzögernde Einfluß von Aldehyden auf die Reife geistiger Getränke 605. — P. Krais, Versuche zur Verbesserung der Lichtechtheit der Baumwollfarbstoffe 606. — Louis Edgar Andes, Über Rostschutzfarben 606. — Maximilian Toch, Die Zusammensetzung von Anstrichfarben etc. 606. — J. Alfred Mjöen, Chemische Zusammensetzung des norwegischen Holzteers 606. — **Bibliographie** 607. — **Patente** 608.

Namenregister.

Andes, L. E. 606.
Andouard, A. 603.
Andouard, P. 603.
Archbold, G. 605.
Arnd, T. 584.
Arnold, C. 600.
Auld, S. J. M. 589.
Barthe, L. 600.
Becquerel, H. 553.
Beger, C. 602.
Benoist, L. 553.
Berthelot 564.
Bertrand, G. 599.
Bibergeil, A. 586.
Billon, F. 598.
Biltz, H. 584.
Blaise, E. E. 585.
Blanc, G. 585.
Bodländer, G. 556.
Bokorny, T. 598.
Bornträger, H. 605.
Borsche, W. 582.
Boudouard, O. 564.
Cameron, F. K. 558.
Centnerszwer, M. 556.
Claisen, L. 570.
Cousin, H. 583.
Crépieux, P. 582.
Darling, J. D. 604.
Darzens, G. 586.
Delépine, M. 576. 577.
Desfontaines, M. 567.
Dettmar, H. 591.
Diels, O. 568. 586.
Dixon, A. E. 565.
Dobbie, J. J. 596.
Dörr, G. 582.
Drude, P. 554.
Erlenmeyer jr., E. 589.
Ettlinger, F. 590.
Falta, W. 577.
Fichter, F. 569.
Fittig, R. 556.
Fonzes-Diacon 559.
Forcrand, de 559.
Forster, M. O. 585.
Frasch, G. 564.
Gnehm, R. 578.
Goske, A. 603.
Grether, E. 593.
Hähle 583.
Hämmerle, J. 597.
Heinze, M. 587. 588.
Hesse, O. 595.
Hewitt, J. T. 589. 605.
Hittorf, W. 553.
Hurdelbrink, F. 581.
Jensen, O. 599.
Kahn, R. 585.
Kehrmann, F. 587. 590. 596.
Kionka, H. 599.
Klien, J. 561.
Knoevenagel, E. 569.
Kohlschütter, V. 563.
Krais, P. 606.
Kunlin, J. 589.
Lauder, A. 596.
Lebeau, P. 560. 604.
Lengfeld, F. 557.
Leser, G. 566.
Leuscher, E. 597. 605.
Locatelli, U. 582.
Mac Bain, J. W. 563.
Mai, J. 580.
Marie, C. 565.
Marckwald, W. 591.
Marquis, R. 567.
Mattisson, M. 590.
Mazé, P. 596.
Meggitt, L. 602.
Meillère, G. 601.
Mentzel, C. 600.
Meyer, K. 570.
Micklethwait, F. M. G. 585.
Miniat, K. 590.
Mjöen, J. A. 606.
Möhlau, R. 587. 588.
Moissan, H. 560. 568.
Mühlhauser, B. 569. 593.
Name, R. G. van 601.
Nauhardt, P. 604.
Ober, J. E. 557.
Pawlewski, B. 577.
Pellat, H. 576.
Perkin sen., W. H. 576.
Pflüger, E. 598.
Price, T. S. 558.
Procházka, B. 605.
Racovitza, N. A. 592.
Reverdin, F. 582.
Roux, E. 565.
Rozenbrand, M. 592. 593.
Saager, A. 596.
Sackur, O. 554.
Schenck, R. 559.
Schmidt, G. C. 555.
Seidell, A. 558.
Seyler, H. 586.
Slimmer, M. D. 574.
Speyer, E. 569.
Stassano, H. 598.
Tangl, F. 598.
Thibault, P. 584.
Toch, M. 606.
Troeger, J. 581.
Ullmann, F. 592. 593.
Varges 603.
Veillon, L. 578.
Visser, L. E. O. de 553.
Walden, P. 556.
Werner, A. 561.
Whitney, W. R. 557.
Willstätter, R. 570. 590.
Wilson, C. T. R. 555.
Zaloziecki, R. 564.
Zimmermann, R. 588.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 24. Februar 1902.

12a. F. 14083. **Destillieren**, Apparat zum ununterbrochenen u. stufenweisen Konzentrieren und — von Flüssigkeiten. Th. & Ad. Frederking, Leipzig-Lindenau. 24/4. 1901.

12d. L. 15577. **Filterpressen**, Hydraulische Hebevorrichtung für — zum Transport der Filterelemente. Valentin Lapp, Leipzig-Lindenau. 25/5. 1901.

12q. B. 29630. **ω-Cyanmethylanilin**, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Derivaten. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12/7. 1901.

12q. F. 13857. **Basen der Anthrochinonreihe**, Verfahren zur Darstellung von tertiären —; Zus. z. Anm. F. 13220. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 29/9. 1900.

12q. H. 25442. **Brenzkatechinmonomethyl- bzw. monoäthylsulfosäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Hoffmann-La Roche & Co., Grenznach, Baden. 18/2 1901.

26a. T. 7355. **Kohlenoxydgas**, Verfahren zur Herstellung von — aus minderwertigem Brennstoff. Friedrich Timm, Hamburg. 2/2. 1901.

27. Februar 1902.

81. V. 4216. **Celluloseanthogenat**, Verfahren zur Reinigung von —. Viscose Syndicate Limited, London. 30/3. 1901.

8k. D. 11859. **Farblösung**, Verfahren zur Herstellung einer — aus Gallussäure und Titansalzen. Dr. Carl Dreher, Freiburg i. Baden. 13/9. 1901.

12e. T. 7441. **Zerstäubung**, Verfahren und Vorrichtung zur — von Flüssigkeiten. Eduard Theisen, Baden-Baden. 19/8. 1901.

Klasse:

12i. H. 24207. **Kohlensäure**, Verfahren zur Darstellung reiner — neben Natriumbisulfit aus Natriumkarbonat. Henry Howard, Brookline, V. St. A. 12/6. 1900.

12r. Sch. 18161. **Essiggeist**, Maschine zur Gewinnung von — aus Holzsägemehl; Zus. z. Pat. 107224. Peter Schneider, Krefeld. 2/1. 1902.

22b. F. 15275. **Sulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung blaufärbender — der Antrachinonreihe. Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30/7. 1901.

22g. J. 6040. **Papier**, Verfahren zur Herstellung wasserdichten —. Henriette Herfs, geb. Baumeister, Bonn. 9/1. 1901.

22i. B. 29823. **Klebstoff**, Verfahren zur Darstellung eines dem Gummi-arabicum ähnlichen — aus Kleie und anderen Getreideabfällen. Adolf Boffert-Reuge, Othmarsingen, Jacob Müller und Ernst Knecht, Basel. 12/8. 1901.

57b. F. 13764. **Entwickler**, Verwendung der Additionsprodukte von Polyhydroxylderivaten aromatischer Verbindungen mit Aminen als photographische —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 31/1. 1901.

80b. L. 14820. **Hochofenschlacke**, Verfahren zur Herstellung einer Schmelze aus —, Kalk und Alkali. Hubert Loescher, Marcinelle, Belg. 26/10. 1900.

80b. M. 19354. **Kalksandsteine**, Verfahren zur Herstellung von — aus einem Gemenge von Kalk, Sand und Kieselguhr. Hans Christian Meurer, Charlottenburg. 5/3. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I

gegr. 1874

Inhaber:

Patentanwalt **Dr. B. Alexander-Katz.**

Grosses Fabrik-Etablissement

der Farbenbranche zu verkaufen.

Die im Konkurs befindlichen Farbwerke Homburg v. d. Höhe mit vier Bleiweisskammern mit einer Jahresproduktion von 500 000 kg Bleiweiss und vier Mennigöfen mit 500 000 kg Leistungsfähigkeit soll zum freihändigen Verkauf ausgeboten werden.

Gebäude und maschinelle Einrichtungen mit Gesamtareal von $4^1/_2$ Morgen sind in tadellosem Zustande und teilweise ganz neu.

Der Betrieb ist mit gutem Arbeiterstamm aufrechterhalten und treue, solvente Kundschaft vorhanden. Taxwert der Fabrik, welche sehr erweiterungsfähig ist, mit Anlagen Mark 230 000.

Nähere Auskunft erteilt Reflektanten

der Konkursverwalter

Cl. Scheyda, Rechtsanwalt,
Homburg v. d. H.

Erstklassige Schweizerfirma
sucht Verbindung
mit leistungsfähigen Fabriken und Importhäusern in **Chemisch-technischen** und **Pharmaceutischen Artikeln** (Droguen). Offerten unter **Z. P. 1190** an **Rudolf Mosse, Zürich.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. **Carl Schaedler.**

→ Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰. ←

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. Nr. 10. 5. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Hittorf, *Bemerkungen über die Bestimmungen der Überführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen. Das Verhalten der Diaphragmen bei derselben.* (Z. physik. Ch. **39**. 613—29. 31/1. — C. **1902**. I. 291.) BODLÄNDER.

Henri Becquerel, *Über einige Eigenschaften der Strahlung der radioaktiven Körper.* Der Vf. hat früher gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1584; C. **1900**. II. 422) daſs das *Uran* Strahlen aussendet, die durch den Magneten abgelenkt werden. Unentschieden blieb, ob auch die stark absorbierbaren, nicht ablenkbaren, Strahlen von dem Uran ausgesendet werden. Durch eine neue Versuchsanordnung wurde erwiesen, daſs wahrscheinlich keine nicht ablenkbaren Strahlen vom Uran ausgesandt werden, und daſs, wenn solche etwa der Beobachtung entgangen wären, ihr Verhältnis zu den ablenkbaren Strahlen ein weit geringeres ist, als bei dem Radium. Von den *Radiumstrahlen* bewirkt der ablenkbare Teil, der mit den Kathodenstrahlen identisch ist, die Umwandlung des weiſsen in roten Phosphor. Wahrscheinlich wirken die nicht ablenkbaren Strahlen ebenso; doch konnte diese Wirkung nicht nachgewiesen werden, weil die Glasröhre, in der das Radium zum Schutz vor dem Phosphor aufbewahrt werden muſste, die nicht ablenkbaren Strahlen absorbierte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 208—11. [27/1.*].) BODLÄNDER.

L. Benoist, *Experimentelle Bestimmung verschiedener Sorten von X-Strahlen durch das Radiochromometer.* In den X-Strahlen sind verschiedene Arten von Strahlen enthalten, die sich durch ihre Fähigkeit, gewisse Körper zu durchdringen, unterscheiden. Man kann von einer Farbe der X-Strahlen sprechen, die, je nachdem die eine oder die andere Strahlenart vorherrscht, in den unter wechselnden Bedingungen erhaltenen Strahlen verschieden ist. Um die einzelnen Emissionen zu charakterisieren, untersucht sie der Vf. durch eine „Radiochromometer" genannte Vorrichtung. Sie besteht aus 12 sektorenartig angeordneten Aluminiumblättern, deren Dicke von 1—12 mm variiert. In der Mitte ist eine Silberplatte von 0,11 mm Dicke. Man untersucht mit einem Fluoreszenzschirm oder einer photographischen Platte, welche Aluminiumscheibe eben so viel Strahlen hindurchläſst wie die Silberscheibe, und bezeichnet die Strahlen nach der Nummer der Aluminiumscheibe. X-Strahlen der niedrigen Nummern geben z. B. die Details der Blutgefäſse im Fleische gut wieder; die Strahlen der höheren Nummern durchdringen Knochen etc. Man kann demnach nach der Nummer die Emissionen charakterisieren und für jeden Zweck die geeigneten wählen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 225—27. [27/1.*].) BODLÄNDER.

L. R. O. de Visser, *Versuch einer Theorie über langdauernde Phosphoreszenz besonders der Sulfide der alkalischen Erden.* Verss. mit reinem Bariumsulfid, welches aus sorgfältig gereinigtem Bariumcarbonat durch Erhitzen mit Schwefel dargestellt war, ergaben, daſs dasselbe gar keine Phosphoreszenz zeigt; die Phosphoreszenz tritt ein, wenn man Wismut dem Präparat einverleibt, und sie erreicht ihr Maximum bei

einem Gehalte von 2 Atomen Wismut auf 100 000 Atome Barium. Bei derselben Zus. hat auch Calciumsulfid das Maximum der Phosphoreszenz. Hier konnte das Ausbleiben der Phosphoreszenz bei Mangel an allen Verunreinigungen nicht nachgewiesen werden. Es war aber der Gang der Phosphoreszenz bei Abnahme der Beimengungen ein solcher, daſs man annehmen kann, daſs ganz reines Calciumsulfid nicht phosphoreszieren würde. Es wurden Verss. über den Einfluſs tiefer und hoher Temperaturen auf die Phosphoreszenz angestellt. Es blieb im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur die Phosphoreszenz noch einen Monat nach der Belichtung erkennbar. In der Kälte wird die Phosphoreszenz schwächer, bleibt aber länger bestehen. Wärme wirkt umgekehrt. Rotes Licht wirkt wie Wärme entladend. — An die Verss. knüpft der Vf. eine Theorie der Phosphoreszenz, die auf der Annahme beruht, daſs die im Zustande fester Lsgg. in den Erdalkalisulfiden vorhandenen Sulfide der Schwermetalle in Ionen gespalten seien, u. daſs diese wieder durch das Licht in kleinere Teilchen, die Elektronen, gespalten werden. Wenn die Elektronen wieder zu Ionen zusammen treten, wird Licht abgegeben. Der Vf. hält es für möglich, daſs es auch Körper giebt, die in der Phosphoreszenz ultrarotes oder ultraviolettes Licht aussenden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 435—56. Schiedam.) BODLÄNDER.

P. Drude, *Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch.* (Vgl. Z. f. Elektrochemie **7**. 114: C. **1900**. II. 756.) Es wird gezeigt, daſs die Kräfte, welche das Magnetfeld auf die bewegten Ionen ausübt, niemals im stande sind, durch die Reibung der Ionen in ihrem Lösungsmittel eine Bewegung der letzteren hervorzurufen, solange kein elektrischer Strom auftritt. URBASCH hatte kons. Salzsäure mit verd. Salzsäure überschichtet und beobachtet, daſs unter dem Einfluſs eines Magnetfeldes eine Rotation eintritt. Der Vf. fand in Übereinstimmung mit seinen theoretischen Erwägungen, daſs eine solche Rotation niemals hervorgerufen wird, sobald der Magnet durch Glas vor der Berührung mit der Säure geschützt wird. Tritt aber eine Berührung der Säure mit einem Metall ein, so genügen schon die in der Fl. und dem Metall kursierenden Lokalströme, um die Fl. ebenso in Bewegung zu setzen, wie jeder von einem Strom durchflossene Leiter durch einen Magneten in Rotation versetzt wird. (Z. f. Elektrochemie **8**. 65—67. 30/1. Gieſsen.) BODLÄNDER.

O. Sackur, *Zur physikalischen Chemie der Schwefelsäure.* Der Vf. bespricht den Vortrag von KNIETSCH (S. 282) über das Kontaktverf. Gegenüber einer Bemerkung von KNIETSCH stellt der Vf. fest, daſs nach dem Massenwirkungsgesetz eine Verdünnung des Gemisches $2SO_2 + O_2$ mit Stickstoff statt mit Luft die B. des SO_3 unvollständiger machen muſs. Der Vf. glaubt, daſs die Schwefelsäure bei hoher Konzentration eine Dissociation nach der Gleichung:

$$2H_2SO_4 = H_2SO_4 \cdot H_2O + SO_3$$

erleidet, u. daſs diese Dissociation im Zusammenhang steht mit den Beobachtungen von LIDBURY (S. 514) über die Krystallisationsgeschwindigkeit der Schwefelsäure u. mit dem Umstande, daſs gerade eine S. von 98½% H_2SO_4 das beste Absorptionsmittel für SO_3 sei. Er glaubt, daſs die S. von 98½% H_2SO_4 gar kein freies W., sondern nur H_2SO_4 und $H_2SO_4 \cdot H_2O$ und auch gar kein SO_3 enthalte, weil dieses bei dieser Konzentration völlig in H_2SO_4, resp. $H_2SO_4 \cdot H_2O$ übergegangen sei. Letzterer Umstand bedingt, daſs die Dampfspannung des SO_3 gleich Null, die Löslichkeit also äuſserst groſs sei (vergl. GAHL, Z. physik. Ch. **33**. 208; C. **1900**. I. 1061). Andererseits bedingt das Fehlen des freien W., daſs das SO_3 noch nicht zu S_3O_9 polymerisiert sei, welche Polymerisation nach SCHENCK (LIEBIG's Ann. **316**. 1; C. **1901**. I. 1267) u. ODDO (S. 11) durch Spuren W. bedingt sei. Es löst sich aber nach ODDO SO_3 sehr leicht, S_3O_9 langsam in W. (Z. f. Elektrochemie **8**. 77—82. 6/2. Breslau.) BODLÄNDER.

C. T. R. Wilson, *Über die spontane Ionisation der Gase.* GEITEL und, unabhängig von ihm, der Vf. haben gezeigt, dafs in Luft, die der Einw. jedes ionisierenden Agens entsogen in einem geschlossenen Gefäfs aufbewahrt wird, eine spontane Neubildung von Ionen stattfindet. Die Geschwindigkeit dieser Ionenbildung wurde durch Unters. der „Sättigungsströme" für verschiedene Gase gemessen. Es ergab sich für dasselbe Gas, dafs die Geschwindigkeit der Ionenbildung dem Druck nahe proportional ist. Aber auch verschiedene Gase zeigen, abgesehen vom Wasserstoff, Proportionalität zwischen D. und Ionisation. Dasselbe Verhalten zeigen die Gase auch, wenn sie unter dem Einfluſs eines ionisierenden Mittels, wie Radium oder Polonium, stehen. In der Tabelle sind die relativen Leitfähigkeiten, die freiwillige Ionisation und das Verhältnis der letzteren zur Gasdichte für die trockenen Gase zusammengestellt:

	Leitfähigkeit		Ionisation	Ionisation
	Radium	Polonium		Spez. Gewicht
Luft	1,00	1,00	1,00	1,00
Wasserstoff	0,157	0,226	0,184	2,7
Kohlensäure	1,57	1,54	1,69	1,10
Schwefeldioxyd	2,32	2,04	2,64	1,21
Chloroform	4,89	4,44	4,7	1,09

Aufzuklären bleibt noch der Widerspruch dieser Resultate gegen die Angaben von MATTEUCCI, der eine Unabhängigkeit der Ionisation von der Natur des Gases fand. Es ist möglich, dafs die Ionisation durch eine Strahlung von den Wänden aus bewirkt wird, die von Gasen ziemlich leicht absorbiert wird. MATTEUCCI verwendete weit gröfsere Gefäfse, als der Vf., so dafs dabei die Strahlung vollständig verschluckt wird, und die spontane Ionenbildung allein zur Geltung kommt, die dann von der Natur der Gase unabhängig wäre. (Proc. Royal Soc. London **69**. 277 bis 282. [5/12.* 1901.].) BODLÄNDER.

G. C. Schmidt, *Über die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen.* Die Schwärzung des Chlorsilbers und die Veränderung lichtempfindlicher Stoffe unter dem Einfluſs von Kathodenstrahlen ist nach GOLDSTEIN (Ann. d. Physik **11**. 832. 1880) so zu deuten, dafs beim Auftreffen von Kathodenstrahlen auf feste Körper eine ganz dünne Schicht ultravioletten Lichtes auftritt, dem die photochemische Wirkung zukommt. Der Vf. macht die Annahme, dafs die Elektronen, die die Kathodenstrahlen bilden, sich mit den positiv geladenen Silberatomen des Chlorsilbers verbinden und dadurch das negativ geladene Chloratom verdrängen. Ist wie in diesem Falle der negative Bestandteil des Moleküls flüchtig, so wird er entfernt, und es entsteht ein Reduktionsprod., also im Falle des Silberchlorids Silbersubchlorid, Ag_2Cl. Dafs die Kathodenstrahlen reduzierend wirken, ergaben Versuche mit Ferrichlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilberchlorür und den Alkalihaloiden. Wurde ein Teil der Substanz unter einer Decke von farblosem Flufsspat der Einw. der Kathodenstrahlen ausgesetzt, so blieb er unverändert, während der frei exponierte Teil reduziert wurde. Dadurch wird bewiesen, dafs nicht das ultraviolette Licht die Zers. bewirkte, sondern die Elektronen direkt. Bei den Verss. mit Ferrichlorid wurde die Reduktion durch die Rk. mit Ferricyankalium bewiesen. Die Kathodenstrahlen dringen bis in eine Tiefe von 10^{-6} cm ein, wirken also nicht nur auf die oberste Molekülschicht, deren Dicke etwa 10^{-8} cm ist. Bei der Einw. der Kathodenstrahlen auf Alkalihaloide wurde die B. eines Subhaloids durch die alkalische Rk. des entstandenen Prod. nachgewiesen. Der Nachweis erfolgte nach dem Verf. von EMICH

(Monatshefte f. Chemie **22**. 671; C. **1901**. II. 1092) mit Lackmusseide, wobei eine Störung durch die Zers. des Salzes beim Erhitzen oder durch die Auflösung von Alkalien aus dem Glas völlig ausgeschlossen war. Daſs bei der Einw. von Kathodenstrahlen auf Chloride Chlor entweicht, geht daraus hervor, daſs das Vakuum dabei schlechter wird. Die Absorptionsspektren der durch Kathodenstrahlen veränderten Salze sind genau denen gleich, welche Salze geben, die mit den in ihnen enthaltenen freien Alkalimetallen behandelt worden sind. Daſs nicht die durch die Kathodenstrahlen aus den undissociierten Salzen gebildeten freien Ionen die Färbung bedingen, geht daraus hervor, daſs die Alkalisalze schon unter ihrem F. leiten, also freie Ionen enthalten müssen, und dennoch farblos sind. Der Vf. nimmt an, daſs in den Salzen die Atome durch die positiven oder negativen Valenzladungen gebunden sind. Wird ein Salz von Kathodenstrahlen getroffen, so sättigen die Elektronen die positiven Valenzladungen des Metalls und bilden ein indifferentes Ion, dessen Formel Ag^{+-} oder Hg^{+-}_{+-} wäre. Diese indifferenten Ionen geben dann mit den Salzen Subhaloide. Ist das negativ geladene Säureradikal nicht flüchtig, so vereinigt es sich mit einem positiven Elektron und bildet ebenfalls ein Ion. Phosphoreszenzlicht entsteht, wenn die beiden Reste sich wieder vereinigen, wobei die Elektronen sich miteinander verbinden, und die Valenzladungen in Schwingungen geraten. Die Kathodenstrahlen wirken also zunächst dissociierend. Reduzierende Wirkung tritt ein, wenn das Säureradikal flüchtig ist. Aber auch wenn es nicht flüchtig ist, was bei dem Sulfation zuzutreffen scheint, kann nach längerer Einw. eine schwache Reduktion eintreten; die dissociierende u. darnach Phosphoreszenz hervorrufende Wirkung überwiegt hier aber. Reines Bariumsulfat wird durch Kathodenstrahlen nicht geändert. Wenn eine Nachfarbe eintritt, rührt sie von Verunreinigungen her. (Ann. d. Physik [4] **7**. 321—32.)

BODLÄNDER.

P. Walden u. **M. Centnerszwer**, *Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel.* (Z. physik. Ch. **39**. 513—96. 31/1. Riga. — C. **1902**. I. 343.) BODLÄNDER.

G. Bodländer u. **R. Fittig**, *Das Verhalten von Molekularverbindungen bei der Auflösung.* II. (Vgl. Z. physik. Ch. **9**. 730; C. **92**. II. 389.) Wie BODLÄNDER (Festschrift, Braunschweig 1901. 153; C. **1901**. II. 1109) gezeigt hat, kann man aus der Löslichkeit eines unl. Salzes in der Lsg. eines Stoffes, die mit dem unl. Salz eine komplexe Verb. bildet, keinen sicheren Schluſs auf die Formel der gelösten Verb. ziehen. Die Löslichkeit des *Chlorsilbers* in Ammoniak hatte zu dem Schluſs geführt, daſs die in der Lsg. vorhandene komplexe Verb. des Chlorsilbers dieselbe Zus. besitze wie die Krystalle, die sich aus solchen Lsgg. ausscheiden, nämlich $(AgCl)_2 \cdot (NH_3)_3$. Auch die neueren Bestimmungen der Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak verschiedener Konzentration sind mit dieser Formel im Einklang. Dieselben Zahlen sind aber auch mit der Formel $AgCl \cdot (NH_3)_2$ oder $(AgCl)_3(NH_3)_4$ oder $(AgCl)_m(NH_3)_{m+1}$ vereinbar. Eine Entscheidung über den Wert von m ergeben Verss. über die Löslichkeit von Chlorsilber in einer Lsg., die neben Ammoniak noch Chloride oder Silbernitrat enthielt. Beide drücken die Löslichkeit des Chlorsilbers herab; aus der Abhängigkeit der Löslichkeit von dem Chlor- oder Silbergehalt der Lsgg. ergiebt sich für das gelöste komplexe Salz die Formel $AgCl \cdot (NH_3)_2$. Diese Formel ergiebt sich auch aus der Messung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten mit Silberelektroden in Lsgg., die entweder gleiche Ammoniak- und verschiedene Silberkonzentration oder verschiedene Ammoniak- u. gleiche Silberkonzentration besitzen. — Das *Bromsilberammoniak* hat in der Lsg. die analoge Formel $AgBr \cdot (NH_3)_2$.

Chlor- und Bromsilber lösen sich nicht in W., das nur 2 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Silberchlorid enthält, sondern brauchen einen Überschuſs von Ammoniak,

durch welchen die Dissociation des Komplexions in Silberionen und Ammoniak zurückgedrängt wird. Das muſs so weit gehen, daſs das Prod. aus den Silberionen und den Halogenionen dem Löslichkeitsprod. des Silberhaloids in seinen rein wss. Lagg. gleich wird. Dadurch ergiebt sich eine Beziehung der Löslichkeiten von Chlor- und Bromsilber in Ammoniak zu denen in W. Es konnte aus den ersteren das Verhältnis der letzteren in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von GOODWIN, THIEL und KOHLRAUSCH u. DOLEZALEK berechnet werden. Leichter l. Silbersalze brauchen nur äuſserst wenig mehr als 2 Mol. NH_3 auf 1 Atom Silber, um vollständig in das Komplexsalz überzugehen. Sowohl aus der Löslichkeit wie aus der elektromotorischen Kraft läſst sich die Konstante der Dissociation der Silberammoniakionen in Silber und Ammoniak berechnen. Es beträgt für die Gleichung:

$$Ag(NH_3)_2^{\cdot} = Ag^{\cdot} + 2NH_3$$

$$k = \frac{(Ag)\cdot(NH_3)^2}{[Ag(NH_3)_2]} = 6{,}8\cdot10^{-8}.$$

Die freie Energie des Überganges von Silberionen aus normaler Lag. und Ammoniak aus normaler Lag. in die Komplexionen, die sich ebenfalls in normaler Lag. befinden, beträgt 9832 cal. — Die aktive Menge des Ammoniaks in seiner wss. Lag. ist nicht seiner Konzentration genau proportional; vielmehr ergiebt sich aus den Verss. von GAUS (Z. anorg. Ch. **25**. 236; C. **1900**. II. 1052) über die Dampfspannung wss. Ammoniaklagg., daſs, wenn n die von 1000 g Wasser gelöste Anzahl Moleküle Ammoniak bedeutet, die aktive Menge dem $(1 + 0{,}033n)$-fachen der Konzentration proportional ist. (Z. physik. Chem. **39**. 597—612. Braunschweig. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule. 31/1.) BODLÄNDER.

W. R. Whitney u. **J. E. Ober**, *Über die Ausfällung der Kolloide durch Elektrolyte.* (Z. physik. Chem. **39**. 630—34. Massachusetts Inst. of Technology. 31/1. — C. **1902**. I. 9.) BODLÄNDER.

Felix Lengfeld, *Einige Anwendungen von J. J. Thomson's Werk über den Bau des Atoms auf chemische Erscheinungen.* Im Sinne der Ansichten von THOMSON bestehen die Dissociationsprodd. des Natriumchlorids in wss. Lag. aus Chloratomen + einem Korpuskel, resp. aus Natriumatomen minus einem Korpuskel. Da die Korpuskeln elektronegativ sind, so ist das Chlorion gegenüber dem Chloratom negativ, und das Natriumion ist gegenüber dem Natriumatom positiv. Diese Ansichten führt Vf. weiter aus zur Erklärung der schweren Ladungen der Ionen u. zur Beantwortung der Frage, warum ein Metall Ionen in eine Lag. schickt. Zu diesem Zweck wird die weitere Hypothese gemacht, daſs zweiatomige Moleküle des Metalls in Lag. gehen, welche in positive und negative Ionen zerfallen. Die Natur der Ladung, die ein Metall annimmt, hängt mit der Löslichkeit der positiven oder negativen Ionen zusammen. Das Metall nimmt das Zeichen des weniger l. Ions, z. B. das Zink die des schwerer l. negativen Zinkions an.

Endlich geht der Vf. noch auf den Bau der Atome und die Einordnung in das periodische System ein. Es erscheint möglich, daſs die Anordnung der Korpuskeln in den Atomen dieselbe ist, wie die magnetischen Strömungen nach MAYER in einem magnetischen Felde. Die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente einer Familie, resp. einer Periode deuten auf Übereinstimmung des Kernes, resp. der Peripherie der Atome. Im besonderen geht der Vf. auf die Atomgewichte von Tellur und Jod ein u. kommt zu dem Resultat, daſs das Atomgewicht nicht dem Gewichte der das Atom zusammensetzenden Korpuskeln gleich ist. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 639—42. Dezember 1901. Chicago. University Kent Chemical Laboratory.) BÖTTGER.

Frank K. Cameron u. Atherton Seidell, *Löslichkeit von Gips in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte.* Im Anschluſs an die Unters. über die Löslichkeit von Gips in Lagg. von NaCl (S. 164) haben die Vff. die Löslichkeit in Lagg. von $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 und NaCl (im letzteren Fall bei Ggw. von festem Calciumcarbonat) untersucht. Der verwendete Gips war gefällter. Die Angaben beziehen sich auf Temperaturen zwischen 23 u. 26°. In Lagg. von $MgCl_2$ ist die Löslichkeit des Gipses erheblich gröſser als in W., es existiert ein ziemlich ausgesprochenes Maximum bei einem Gehalt von 105 g $MgCl_2$ im Liter. Das bei NaCl beobachtete Maximum entspricht ungefähr demselben Gehalte an Chlor. Die maximale Löslichkeit ist jedoch verschieden; bei $MgCl_2$ beträgt dieselbe 8,8 g im Liter. — In Lagg. von $CaCl_2$ ist Gips erheblich weniger l.; bis zu einem Gehalt von 2% $CaCl_2$ ist die Abnahme viel gröſser als bei höheren Konzentrationen. — In sehr verd. Lagg. von Na_2SO_4 ist die Löslichkeit des Gipses kleiner als in W., doch nimmt dieselbe mit steigenden Konzentrationen von Na_2SO_4 bemerklich zu und überschreitet sogar die Löslichkeit in reinem W. Die Menge der festen Phase ist ohne Einfluſs auf diese Verhältnisse. — Die Löslichkeitskurve in NaCl-Lagg. bei Ggw. von festem $CaCO_3$ verläuft etwas unterhalb derjenigen für reine Lagg. von Natriumchlorid. Die höchste beobachtete Löslichkeit beträgt 6,35 g im Liter einer Lag. von 80—90 g NaCl. Bei den konzentrierteren Lösungen ist die Abweichung von der Löslichkeit in der entsprechend konzentrierten Lag. von NaCl ohne Calciumcarbonat erheblich gröſser. Die Vff. folgern aus den Beobachtungen, daſs die von Noyes angegebene B. komplexer Ionen (Z. physik. Ch. **36**. 61; C. **1901**. I. 493) eine gewisse Stütze bekommt, und daſs ferner die Kondensation des Lösungsmittels von Bedeutung ist. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 643—55. Dezember 1901. Washington. Bureau of Soils.)

Böttger.

Anorganische Chemie.

T. Slater Price, *Notiz über die Wirkung von kolloidalem Platin auf Peroxydschwefelsäure und ihre Salze.* Im Anschluſs an die Arbeiten Bredig's (Z. physik. Ch. **31**. 258; **37**. 1; C. **1900**. I. 323; **1901**. I. 1260) über die Wirkung des kolloidalen Platins auf Hydroperoxydlagg. untersuchte der Vf. das Verhalten der *Persäuren*, die man, wie bekannt, als Acylderivate des H_2O_2 auffassen darf. Es zeigte sich, daſs kolloidales Platin neutrale oder schwach schwefelsaure Lagg. von K- oder NH_4-Persulfat, sowie auch die freie *Peroxydschwefelsäure (Überschwefelsäure)*, $H_2S_2O_8$, nicht zers. Der Zerfall des Hydroperoxyds durch kolloidales Platin wird durch Persulfate etwas beschleunigt, durch freie Überschwefelsäure etwas verlangsamt. — Für die durch Einw. konz. Schwefelsäure auf K-Persulfat entstehende *Caro'sche Säure* haben Baeyer und Villiger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 853; C. **1901**. I. 1138) die Formel H_2SO_5, Lowry und West (J. Chem. Soc. London **77**. 950; C. **1900**. II. 84) dagegen die Formel $H_2S_4O_{14}$ aufgestellt. — Diese S. wird von kolloidalem Platin langsamer als H_2O_2 zers.; ist aber letzteres von vornherein in der Lag. vorhanden, so tritt der Zerfall sehr schnell ein. Die Caro'sche S. wird also in Ggw. von Platin durch das H_2O_2 reduziert. — Eine Entscheidung zwischen den Formeln H_2SO_5 und $H_2S_4O_{14}$ für die Caro'sche S. lieſs sich wie folgt treffen: Nach Baeyer und Villiger erfolgt die B. der S. im Sinne der Gleichungen:

$$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + K_2SO_4$$
$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2S_2O_5 + H_2SO_4;$$

nach Lowry und West dagegen tritt gleichzeitig 1 Mol. H_2O_2 auf:

$$2K_2S_2O_8 + 2H_2SO_4 = 2H_2S_2O_8 + 2K_2SO_4$$
$$2H_2S_2O_8 = H_2S_4O_{14} + H_2O_2.$$

Als nun die Analyse des nach einiger Zeit mit W. verd. Reaktionsprod. aus K-Persulfat und konz. Schwefelsäure in der Art ausgeführt wurde, daſs die Menge der CARO'schen S. mit Jodlsg., die Acidität durch Titrieren mit Alkali, das Hydroperoxyd durch Titrieren mit $KMnO_4$ in Ggw. von Mangansulfat u. das unveränderte Persulfat durch Oxydation von Ferrosulfatlsg. ermittelt wurde, zeigte es sich, daſs das Verhältnis: Abgeschiedene Jodmenge : Aciditätszuwachs im Durchschnitt = 2,56 war, während die Theorie im Sinne der ersteren Gleichungen 2,59 [= 254 (2 Jod) : 98 (H_2SO_4)] erfordert. — Wäre die Formel $H_2S_4O_{14}$ zutreffend, so hätte sich, entsprechend den von LOWRY und WEST gegebenen Gleichungen, 1 Mol. H_2O_2 bilden und der Quotient 254 (2 Jod) : 34 (H_2O_2) = 7,47 ergeben müssen; in Wirklichkeit entstanden aber nur sehr geringe Mengen H_2O_2, und die gefundene Zahl lag zwischen 136 und 566,7, je nach der Zeit (60—3 Min.), welche vor der Verd. des ursprünglichen Prod. mit W. verstrichen war. — Die Formel $H_2S_2O_5$ für die CARO'sche S. ist demnach richtig; doch ist es wahrscheinlich, daſs in der Lsg. gleichzeitig kleine Mengen einer S. $H_2S_4O_{14}$ vorhanden sind, falls das gefundene Wasserstoffsuperoxyd nicht etwa durch Hydrolyse von H_2SO_5 im Kontakt mit freier Schwefelsäure entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 291—94. 8/2. [6/1.] Univ. Birmingham.) STELZNER.

de Forcrand u. Fonzes-Diacon, *Vergleich der Eigenschaften des Selen- und Schwefelwasserstoffs.* Vff. bestimmten unter Benutzung von Toluolthermometern (S. 452) den Kp_{772}. des H_2S zu —61° und den F. zu —86°. Demnach ist der von REGNAULT gefundene Kp_{755}. —61,8° der richtige und nicht der von FARADAY angegebene —73°. Als Kp_{760}. des H_2S nehmen Vff. —61,6° an. Die D. des fl. H_2S bei seinem Kp. beträgt 0,86. Die molekulare Verdampfungswärme des H_2S berechneten die Vff. zu 4,23 Cal. und die molekulare Bildungswärme des H_2S-Hydrats aus H_2S (Gas) und nH_2O (fl.) zu 16,34 Cal. Die Gegenüberstellung der physikalischen Konstanten des H_2S u. H_2Se läſst ohne weiteres die auſserordentlich groſse Analogie dieser beiden Verbb., ein Vergleich dieser Konstanten mit denen des W. andererseits beträchtliche Unterschiede erkennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 281—83. [13/2.*].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Schenck, *Über den roten Phosphor.* Vf. hat versucht, die Frage, ob die Allotropie des Phosphors auf Polymerie oder auf Polymorphie beruht, mit Hilfe der Bildungsgeschwindigkeit des roten aus dem weiſsen Phosphor zu entscheiden. Entsteht ersterer aus dem letzteren durch Polymerisation, so ist die Rk. polymolekular, handelt es sich aber um den Übergang in eine polymorphe Form, so liegt eine monomolekulare Rk. vor. Da nun, wenn diese Rk. sich in Lsg. vollzieht, die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem monomolekularen Vorgang stets der jeweiligen Konzentration, bei einem poly-(n)-molekularen aber der n-ten Potenz derselben proportional ist, so läſst sich aus den in bestimmten Zeitintervallen abgeschiedenen Mengen von rotem Phosphor entscheiden, welcher Fall hier vorliegt. Ist C die Konzentration des weiſsen Phosphors, t die Zeit u. k die Geschwindigkeitskonstante, so wird die Abnahme von C in einem Zeitelement für eine monomolekulare Rk. durch Gleichung 1., für eine poly-(n)-molekulare durch Gleichung 2. ausgedrückt:

$$1.\quad -\frac{dC}{dt} = kC \qquad\qquad 2.\quad -\frac{dC}{dt} = kC^n.$$

Daraus ergiebt sich, wenn man die Konzentration am Anfang des Vers. gleich C_o setzt:

$$1a.\quad k = \frac{1}{t}\, ln\, \frac{C_o}{C}, \text{ bezw. } 2a.\quad k = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{n-1}\cdot\left\{\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}}\right\}.$$

Bestimmt man also die Konz. C nach verschiedenen Zeiten t und setzt die Werte

ein, indem man zugleich die Werte für n variiert, so läßt sich k berechnen; u. dasjenige n, welches die beste Übereinstimmung für die aus den Beobachtungen errechneten k giebt, zeigt den Grad der Rk. an.

Die Gleichungen gelten nur für verd. Lagg. Als bestes Lösungsmittel für weißen Phosphor erwies sich für den vorliegenden Zweck Phosphortribromid, als günstigste Temperatur 170—190°. Es ergab sich aber, daß die Rk. umkehrbar u. roter Phosphor in Phosphortribromid l. ist. Und zwar lösen 100 g PBr_3 bei 172° 0,2601 g, bei 184° 0,3634 g. Es muß daher in die obigen Gleichungen nicht die Gesamtkonzentration, sondern nur die Differenz zwischen der wahren Konz. und derjenigen der an rotem P gesättigten Lag. eingeführt werden. Ist a die Sättigungskonzentration, so ergiebt sich darnach:

1b. $k = \frac{1}{t} ln \frac{C_0 - a}{C - a}$, bezw. 2b. $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \left\{ \frac{1}{(C-a)^{n-1}} - \frac{1}{(C_0-a)^{n-1}} \right\}$.

Die Verss. wurden mit 1%ig. Lag. von weißem P ausgeführt, von der gleiche Mengen unter gleichen Bedingungen verschieden lange erhitzt wurden. Der ausgeschiedene rote Phosphor wurde bestimmt. Die beste Übereinstimmung für den Wert k wurde nun erhalten, wenn man $n = 2$ setzte. Daraus folgt, daß die Entstehung des roten aus dem weißen Phosphor eine bimolekulare Rk. ist, und die Allotropie des Phosphors auf Polymerie, nicht auf Polymorphie, beruht. — Es ist nach dem Verhalten des roten Phosphors aber nicht wahrscheinlich, daß ihm die Molekularformel P_8 zukommt, vielmehr dürfte er ein hoch molekularer Körper sein. Es ist daher anzunehmen, daß sich nur im ersten Stadium der Rk., über welches allein uns die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit Aufschluß giebt, die labile Verb. P_8 bildet, welche sich aber schnell höher polymerisiert.

Der erhaltene rote Phosphor ist zinnoberrot gefärbt, gleich der durch Licht aus CS_2 abgeschiedenen Modifikation, u. könnte vielleicht von dem gewöhnlichen dunkelroten Phosphor verschieden sein, obgleich es nach dem Verhalten nicht wahrscheinlich ist. Diese Frage, wie der Einfluß fremder Zusätze auf die Bildungsgeschwindigkeit des roten Phosphors und die Abhängigkeit der Löslichkeit des letzteren von der Temperatur sollen weiter verfolgt werden. Auch ist die beschriebene neue Methode jedenfalls noch weiterer Anwendungen fähig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 351—58. 8/2. [15/1.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) FAHRENHORST.

P. Lebeau, *Über die Wirkung von Lithiumammonium auf Antimon und die Eigenschaften des Lithiumantimonids.* Bringt man Antimon unter fl. NH_3, so behält es seinen Glanz, und die Fl. bleibt völlig farblos. Auf Zusatz eines Stückchens metallischen Lithiums erscheint jedoch eine blaue Färbung, die von gebildetem Lithiumammonium herrührt. Diese Färbung verschwindet beim Umschwenken des Gemisches, und gleichzeitig wird ein Teil des Sb in ein graues Prod., eine Verb. von der Zus. $SbLi_3$ verwandelt. Dieses *Lithiumantimonid*, welches identisch ist mit dem vom Vf. kürzlich durch Elektrolyse gewonnenen (S. 520) entsteht sowohl bei einem Überschuß von Sb, als auch umgekehrt bei Ggw. von überschüssigem Li. Graubraunes, anscheinend nicht krystallinisches Pulver, daß seines fein verteilten Zustandes wegen viel leichter angegriffen wird, als das krystallinische Antimonid, dem es im übrigen gleicht. Der Körper ritzt Kalk-, aber nicht Flußspat, D^{17}. annähernd 3,2, F. etwas oberhalb 950°, schm. also gleich dem Aluminiumantimonid schwerer wie die Komponenten, ist l. in fl. NH_3, mit diesem die Verb. $SbLi_3 \cdot NH_3$ bildend und besitzt stark reduzierende Eigenschaften. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 284—86. [3/2.*].) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Über einige Eigenschaften des geschmolzenen Kalkes.* Reinen, von Kieselsäure völlig freien Kalk, der nur eine Spur Thonerde u. Eisenoxyd enthält,

kann man im Ofen von DEVILLE und DEBRAY, den man mit nahezu trockenem Wasserstoff u. Sauerstoff speist, nicht zum Schmelzen, sondern nur zur Sublimation bringen. Wenn man aber die beiden Gase vorher im Verhältnis 2:1 mischt u. das Gemisch, das durch ein enges Rohr austritt, entzündet, so gelingt es, eine kleine Menge gebrannten Kalks zu schmelzen; die geschmolzene, wachsähnliche M. ist von Krystallen umgeben, die sich durch Sublimation gebildet haben. Im elektrischen Ofen kann man Kalk zum Schmelzen und Kochen nur durch einen Strom von 300 Ampère bei 50—70 Volt bringen. Ein Lichtbogen von 1000 Ampère bohrt in einen Kalkblock durch Schmelzung und Verdampfung eine Vertiefung, die man als Tiegel benutzen kann, um in ihm Rkk. verschiedener Stoffe mit geschmolzenem Kalk durchzuführen. Man kann darin auf einmal bis 500 g Kalk zum Schm. u. Kochen bringen. Läßt man den Bogen 10 Min. einwirken, so finden sich in dem Deckel und auf den ungeschmolzenen Teilen des Kalkblocks durchsichtige Würfel oder Nadeln, die durch Sublimation entstanden sind. Das krystallisierte Calciumoxyd ist einfach brechend und mithin, was auch die Messungen der Winkel ergeben, regulär. Es zerfällt, in Canadabalsam eingebettet, nach einigen Monaten unter B. kleiner, durchsichtiger, stark doppelbrechender Stücke. Es ist also dimorph. D. ist 3,40, also höher als ein durch Erhitzen von Marmor auf 1500° dargestelltes Calciumoxyd, welches D. 3,30 besitzt. Es scheint also Kalk eine ähnliche, wenn auch schwächere Polymerisation bei höherer Temperatur zu erleiden, wie nach DITTE (C. r. d. l'Acad. des sciences 73. 111. 191) die Magnesia. Die Neutralisationswärme des krystallisierten Kalks durch Salzsäure unterscheidet sich nicht von der des amorphen.

Es wurde die Einw. verschiedener Stoffe auf den geschmolzenen Kalk untersucht. *Kohle* bildet zuerst Calciumcarbid; ist die Kohle verbraucht, so entwickelt sich weiter Kohlenoxyd, indem nach der Gleichung:

$$CaC_2 + 2CaO = 3Ca + 2CO$$

Calcium entsteht, welches verdampft. *Silicium* schmilzt und geht in Dioxyd über, welches ein basisches Silikat bildet. Unterbricht man die Erhitzung vor dem Verbrauch des gesamten Siliciums, so findet sich dieses in Form geschmolzener Kugeln von krystallinischem Bruch. *Bor* geht in Borat über; unterbricht man auch hier, ehe die Rk. beendet ist, so findet man in der M. Kugeln von geschmolzenem Bor, die von Krystallen von *Calciumborid*, CaB_6, umgeben sind. *Titan* wird von dem in einem Strom von 600 Ampère bei 100 Volt geschmolzenen Kalk schnell oxydiert, wobei der Kalk eine kastanienbraune Farbe annimmt u. zum Teil in Calciumtitanat übergeht. *Chrom* bildet mit geschmolzenem Kalk das gut krystallisierte Doppelsalz $Cr_2O_3 \cdot 4CaO$, das in Essigsäure ll. ist und durch W. zers. wird. Bei Luftzutritt bildet sich Calciumchromat. *Mangan* wird zum Teil verflüchtigt, zum Teil in Manganoxydul verwandelt. *Eisen*, *Nickel* u. *Kobalt* werden gleichfalls durch Kalk oxydiert. *Platin* wird im Lichtbogen schnell geschmolzen und verteilt sich dann in Form von Tröpfchen, zum Teil als Dampf gel. in dem Kalk, der dadurch rauchbraun gefärbt wird. Bei schneller Abkühlung erkennt man in der geschmolzenen M. kleine Kanäle durch welche die Platindämpfe entwichen sind. Es beweist die B. dieser Kanäle, daß der geschmolzene Kalk vor dem Erstarren in zähflüssigen Zustand übergeht. Das Platin findet sich zum Teil in Form von Krystallen von mehreren Millimetern Länge auf dem Kalk. Das geschmolzene Platin löst 2,54—3,01% Calcium auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 136—42. [20/1.*].) BODLÄNDER.

A. Werner und **J. Klien**, *Über Tetraquodiammin- und Diacidodiaquodiammin-chromsalze.* Theoretisches. Der Zweck dieser Unters. war, die Ähnlichkeiten zwischen den Metallammoniaken und den Hydraten weiter zu verfolgen, und zwar wurden aus verschiedenen Gründen die Verbindungen des Chroms gewählt. Von

diesen Salzen sollen die folgenden Reihen dargestellt und untersucht werden: $[Cr(NH_3)_6]X_3$; $[(H_2O)Cr(NH_3)_5]X_3$; $[(H_2O)_2Cr(NH_3)_4]X_3$; $[(H_2O)_3Cr(NH_3)_3]X_3$; $[(H_2O)_4 \cdot Cr(NH_3)_2]X_3$; $[(H_2O)_5Cr(NH_3)]X_3$ und $[Cr(OH_2)_6]X_3$. Aufser den Endgliedern, den Hexaminchromsalzen und den violetten Chromsalzen sind noch die Aquopentamminsalze (2. Reihe) bekannt. Sie zeigen die Eigentümlichkeit, dafs einer der Säureester durch Einw. von Ammoniak herausgenommen wird, d. h. er hat den Charakter des Säurerestes eines hydratisierten Metallsalzes. Die hier folgenden Verbb. der Tetraquodiamminreihe haben keinen Metalliaksalzcharakter mehr. — Mit Bezug auf das als Ausgangsmaterial verwendete REINECKE'sche Salz, $[(NH_3)_2Cr(SCN)_4]NH_4$, haben die Vf. durch Oxydation mit Cl, resp. Br gezeigt, dafs alle vier Rhodanreste als Rhodanato- und nicht als Isorhodanatogruppen vorhanden sind. Das aus dem Dibromodiaquodiamminchrombromid durch Einw. von Ammoniak oder Pyridin erhaltene basische Bromid, $O[(H_2O)_4Cr(NH_3)_2]Br$, diente als Ausgangsprod. für die im folgenden näher zu beschreibenden Verbb. Die Salze dieser Reihe sind rotviolett gefärbt, die Säurereste sind durch die analytischen Reagenzien direkt nachweisbar; die Lagg. reagieren infolge Hydrolyse sauer. Die entsprechende Base ist ein in W. ganz unl. grauviolettes Pulver von dem Charakter des Chromhydroxyds. Von besonderem Interesse ist jedoch die Thatsache, dafs entsprechend der Umwandlung von Chromchloridhydrat in Dichlorotetraquochromchlorid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1579; C. **1901**. II. 168) die Darst. der dieser Salzreihe entsprechenden Dichlordiaquodiamminchromsalze gelungen ist. — Durch Substitution von 2 Mol. W. der Hydrate $[Cr(OH_2)_6]Cl$ und $[Cl_2Cr(OH_2)_4]Cl + 2H_2O$ durch 2 Mol. Ammoniak resultieren Verbb., die in ihren Eigenschaften den erwähnten Hydraten u. nur in sehr geringem Mafse den Chromammoniaken entsprechen.

Experimentelles. a) Die Oxydation von REINECKE's Salz mit Brom wird unterhalb 40° durchgeführt. Das ausgeschiedene Prod. wird mit A. gewaschen, der zurückbleibende hellgrüne Rückstand wird in wenig k. W. gel. und mit HBr gefällt. Die Reinigung beruht auf wiederholter Anwendung dieses Verf. Die grünen Lagg. des Salzes werden nach kurzer Zeit violett. Die frischen Lagg. geben mit gewissen Metallsalzen z. B. $CaCl_2$, NaCl, NaBr grüne Ndd., mit anderen, z. B. KCl, NH_4Cl, $HgCl_2$, nicht. — Das Salz hat die Zus. $[Br_2 \cdot Cr(OH_2)_3(NH_3)_2]Br$. — b) Die Oxydation von REINECKE's Salz mit Chlor ergiebt dunkelgrüne Blättchen und Nadeln, ll. in W., durch konz. Salzsäure werden sie gefällt. — Die Oxydation des von NORDENSKJÖLD und RICHTER (Z. anorg. Ch. **1**. 137) dargestellten *α-Trirhodanatodiaquodiamminbroms*, $[(NCS)_3Cr(OH_2)_3(NH_3)_3] + 1H_2O$, führte zu dem gleichen Produkt wie das REINECKE'sche Salz. *Basisches Tetraquodiamminchrombromid*, $[Cr(OH_2)_4(NH_3)_2]OBr$, wird als krystallinischer, helllila gefärbter Nd. erhalten. Durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak zu einer Lg. von 50 g grünem Salz in 40 ccm W. — Statt NH_3 kann auch Pyridin zur Fällung benutzt werden. Durch Mineralsäuren wird es mit rotvioletter Farbe gelöst. — *Neutrales Tetraquodiamminchrombromid*. Das basische Salz wird mit HBr verrieben, in wenig W. gelöst und mit HBr gefällt. Grofskrystallinische, blaurote und hygroskopische Substanz. In Alkohol ist es leicht löslich, die wässerigen Lösungen werden nach einiger Zeit rotviolett. Das Salz wird nach einiger Zeit grün unter Übergang in Dibromodiaquodiamminbromid. — *Tetraquodiamminchromchlorid*, $[(NH_3)_2Cr(OH_2)_4]Cl_2$, blaurosa gefärbtes, kryst. Pulver, aus basischem Bromid durch Einw. konz. HCl: in A. wl. Das feste Salz geht in das grüne Dichlorodiaquodiamminchromchlorid über, der Vorgang erfolgt auch beim Erwärmen der wss. Lsg. auf 60°. Das dem neutralen Chlorid entsprechende basische Chlorid ist ein hellrotviolettes, krystallinisches Pulver, in W., A. u. Ä. unl., dagegen in Mineralsäuren l. — *Tetraquodiamminchromsulfat*. Durch Fällen der Lsg. des basischen Bromids in HBr oder HCl und A. mit verd. H_2SO_4. Das Salz ist sehr zerfliefslich. — *Basisches Tetraquodiamminchromsulfat* wird wie das

basische Bromid dargestellt, bildet glänzende feine Nadeln von blafsroter Farbe, ist in W. unl.; durch kochendes W. wird es zers., durch Mineralsäuren mit blauroter Farbe gelöst. — Durch Überschufs von NH_3 oder Pyridin erhält man aus dem neutralen Sulfat das Tetraquodiamminchromhydrat, $[(NH_3)_2Cr(OH_2)_4](OH)_3 + 1H_2O$, als krystallinisches, violettes Pulver, unl. in W. — Das *Dichlorodiaquodiamminchromchlorid*, das durch freiwillige Umwandlung des Tetraquosalzes entsteht, enthält nur $^1/_3$ des Gesamtchlors in direkt ionisierbarem Zustande. Ebenso verhält sich das entsprechende Bromid. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 277—91. 8/2. 1902. [Dezember 1901.] Zürich. Univ.-Lab.) BÖTTGER.

J. W. Mac Bain, *Oxydation von Ferrolösungen durch freien Sauerstoff*. Die Unters. wurde mit Lsgg. von Ferrosulfat, -chlorid und -acetat angestellt; sie wurden mit Lsgg. von Sauerstoff vermischt und der Fortschritt der B. von Ferriion durch kolorimetrische Bestimmung der Färbung nach Zusatz von Ammoniumrhodanid ermittelt. Diese Art der Bestimmung kleiner Konzentrationen von Ferrisalz hat sich nach den Erfahrungen des Vf.'s sehr gut bewährt. Die Einzelbeobachtungen zeigen zwar Abweichungen um 5%, die Mittelwerte innerhalb 1%; diese können aber bei sorgfältiger und entsprechender Wiederholung auf 1‰ eingeschränkt werden. Die Verss. mit Ferrosulfat + verd. H_2SO_4 ergaben, dafs die Geschwindigkeit der Konzentration des Sauerstoffs proportional ist. Die nach der Gleichung für Vorgänge erster Ordnung berechneten Konstanten sind dem Quadrate der Konzentration des Ferrosulfats zwischen $^1/_2$-n. und $^1/_{50}$-n. Lsgg. proportional; für $^1/_{50}$-n. und $^1/_{10}$-n. Lsgg. von S. ist kein Einfluſs bemerklich; Erhöhung der Konzentration auf $^1/_2$-n. verkleinert den Wert der Konstante im Verhältnis 2 : 3. Der Vorgang ist sonach trimolekular. Mit Lsgg. von Ferrochlorid ergab sich, dafs die Geschwindigkeit ebenfalls dem Quadrat und in verdünnteren Lsgg. der ersten Potenz der Konzentration des Eisensalzes proportional ist. Konzentrierte Salzsäure vergröfsert die Geschwindigkeit, $^1/_{10}$-n. und $^1/_{50}$-n. S. haben anscheinend keinen Einfluſs. — Beim Ferroacetat (bei welchem die K-Werte in den meisten Fällen einen ganz ausgesprochenen Gang zeigen) verändert sich die Geschwindigkeit mit der dritten Potenz des Acetats, und der Vorgang scheint tetramolekular zu sein. Die S. hat einen hemmenden Einfluſs. — Die Temperatur hat den auch sonst schon beobachteten steigernden Einfluſs. — Die häufig für die Herstellung von Ferrosalzlsgg. durch Lösen von Eisendraht aufgewendete Sorgfalt ist überflüssig. Man kann die Oxydation auf praktisch nicht in Betracht kommende Beträge durch Kochen der S. vor dem Lösen des Eisens, durch rasches Abkühlen und durch Verdünnen einschränken. Viele Gegenstände, wie Gummi, Filtrierpapier etc., haben einen beschleunigenden Einfluſs. (The Journ. of Physical. Chem. **5**. 623—38. Dezember. [25/7.] 1901. University of Toronto Chemical Laboratory.) BÖTTGER.

Volkmar Kohlschütter, *Über die Doppelsalze des Kadmiums und Quecksilbers*. Die folgenden Beobachtungen bilden den Anfang von Unterss. über die Konstitution von Doppelsalzen, die den Zweck haben, die Anwendbarkeit der Koordinationstheorie zu prüfen und gegebenenfalls für die Systematik nutzbar zu machen. Der Vf. hat folgende Salze dargestellt, über deren Gewinnung u. Eigenschaften die Einzelheiten in der Originalabhandlung nachzusehen sind. $Cd(C_2O_4) + 3H_2O$, löst sich etwa in 13000 Teilen W.; $Cd_2[(CO_2 \cdot CO_2)_2Cl_2]K_4 + 6H_2O$, scheidet sich aus einer Lsg. von CdC_2O_4 in KCl-Lsg. ab, quadratische Krystalle, werden durch W. zers., wobei Oxalsäure und Salzsäure in Lsg. gehen, und Kadmiumoxalat zurückbleibt. Aus der Lsg. von CdC_2O_4 in einer Lsg. von NH_4Cl krystallisiert das Salz: $Cd_4(CO_2 \cdot CO_2)_2Cl_{10} \cdot (NH_4)_2 + 2H_2O$ in quadratischen Säulchen. — Dem Oxalochlorsalz entsprechend wurde auch ein Bromosalz dargestellt, ferner das Nitritosalz $Cd_2[(CO_2 \cdot CO_2)_2(NO_2)_2] \cdot K_4 + H_2O$.

Etwas abweichende Resultate wurden bei Verwendung von Merkurioxalat an Stelle von Kadmiumoxalat erhalten, beispielsweise das Salz $Hg_2[(CO_2 \cdot CO_2)Cl_2] \cdot K_2$, und aus der Leg. von Merkurioxalat in Kaliumnitrit: $Hg(NO_2)_2K_2 + H_2O$. Das letztere giebt beim Erhitzen auf 100° kein W. ab, schmilzt unzers. und ist nach Erstarren unverändert l. Deshalb kann die Formel auch wohl $Hg[(NO_2)_2H_2O]K_2$ geschrieben werden. Das entsprechende Natriumsalz hat die Zus. $Hg(NO_2)_4Na_2$. — Das Ergebnis dieser Verss. ist, daſs in verschiedenen Doppelsalzen des Cd und Hg die Zahl vier als Summe der sauren Reste eine maſsgebende Bedeutung hat. In einigen Fällen ist sie höher, überschreitet jedoch nicht sechs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 483—92. 8/2. München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) Böttger.

Berthelot, *Analyse einiger antiker Metallgegenstände.* Eine chaldäische Statuette aus dem 26. Jahrhundert v. Chr. enthielt 76—77% Cu, 16—17% Pb, 2,3% Schwefel, während andere ganz ähnliche Statuetten von gleichem Ursprung, die gleichfalls unter einer grünen Patina eine rötliche Oxydationsschicht zeigten, aus fast reinem Kupfer ohne Pb oder Sn bestehen. Es wurden ferner babylonische Statuetten mit 1,25, resp. 11,9% Sn neben etwa 80% Cu enthaltend untersucht, sowie eine M. aus Egypten, welche hauptsächlich aus Thon u. Chlorblei u. Bleicarbonat bestand. Diese M. bestand sicher ursprünglich aus metallischem Blei, daſs unter dem Einfluſs eines Chlorgehaltes des Bodens leicht der Zers. anheimfiel. Der Vf. hat früher den sehr zerstörenden Einfluſs kleiner Mengen von Chloriden auf Metallgegenstände nachgewiesen; dieser Einfluſs zeigt sich auch noch in den Museen, wenn die Stücke noch Chloride enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 142—46. [20/1.*].) Bodl.

O. Boudouard, *Über die Aluminiummagnesiumlegierungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 45—48. 5/2. — C. **1902**. I. 174.) Hesse.

Organische Chemie.

R. Zaloziecki u. G. Frasch, *Untersuchung des galizischen Erdöls. I. Nitrierung der Isohexanfraktionen.* Das *galizische Erdöl* ist in chemischer Hinsicht bisher wenig untersucht; man nimmt an, daſs es in seiner Zus. in der Mitte zwischen dem amerikanischen und dem russischen Erdöl steht. — Die Vff. verwendeten zu ihren Verss. ein Barrel eines leichten *Benzins (Gasolins)*, welches aus einem Rohöl der in Westgalizien gelegenen Grube Kryg gewonnen war. Durch systematisches Fraktionieren wurde das Material in 42 Teile zerlegt, deren Kpp. zwischen 16—101° lagen und ein Temperaturintervall von durchschnittlich je 2° umfaſsten. — Zunächst wurde die Fraktion 45—65°, welche die isomeren *Hexane* enthält, näher untersucht. Die innerhalb je 2° sd. 10 Fraktionen, deren D. von 0,6528 auf 0,6809 anstieg, wurden mit einem Nitriergemisch aus 1 Teil HNO_3 der D. 1,404 und 3 Teilen H_2SO_4 der D. 1,84 behandelt. Die gewonnenen Nitroprodd. bildeten voluminöse MM. lichtgelber, bis fast weiſser Nadeln, die in A. ll., in W. zll. u. in Bzn. wl. waren; durch langwieriges Umkrystallisieren aus A. von verschiedener Konzentration wurden schlieſslich folgende 5 Substanzen erhalten:

I. Zolllange, harte Nadeln aus A.; F. 89,5°; zwl. in absol. k. A.; N-Gehalt = 19,38%. — II. Kleine scharfe Nadeln aus verd. A.; F. 67°; l. in k. absol. A.; N-Gehalt 19,09%. — III. Breite, dünne, sägeförmige Nadeln aus verd. A.; F. 65°; sll. in A.; N-Gehalt 19,12%. — IV. Zolllange, haarförmige Krystalle aus Wasser; F. 94,5—95°; N-Gehalt 20,25%. — V. (Aus der Fraktion 51—53° des Benzins.) Dünne, glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 85°; N-Gehalt 18,42%. — Die Substanzen IV und V lagen nur in kleinen Mengen vor und sind vielleicht nicht völlig

rein erhalten worden. — Die Verbb. I—III sind ihrem N-Gehalt entsprechend als *Trinitrohexane* aufzufassen, und zwar ihrem Verhalten nach als tertiäre Derivate des *Äthylisobutyls*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (Kp. 62°), und *Methyldiäthylmethans*, $(CH_3 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_3$ (Kp. 64°). — Die B. dieser Verbb. zeigt, dafs die Äufserung MARKOWNIKOFF's, Paraffine würden von Nitriersäure („*Nitroschwefelsäure*") bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, einer Einschränkung bedarf; das Salpeterschwefelsäuregemisch wirkt auf tertiär-sekundäre Grenskohlenwasserstoffe mit grofser Leichtigkeit ein, u. zwar ist die Ausbeute an reinem Material hier besser als bei Verwendung von rauchender Salpetersäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 386—91. 8/2. [5/1.] Versuchsstation für Petroleumindustrie an d. Techn. Hochschule Lemberg.) STELZNER.

Augustus Edward Dixon, *Die Einwirkung von Phosphortrithiocyanat auf Alkohol.* (J. Chem. Soc. London **81**. 168—71. Februar. Cork. Queens College. Chem. Lab. — C. **1902**. I. 347.) FAHRENHORST.

E. Roux, *Über einige Derivate des Glucamins.* Vf. hat eine Reihe von Derivaten des Glucamins (MAQUENNE u. ROUX: C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 980; C. **1901**. I. 1196) dargestellt u. beschrieben. — *Cuproglucamin*, $C_6H_{11}O_5NCu_2$, durch Auflösen von frisch gefälltem Cuprihydrat in 10%ig. Glucaminlsg., hellblaue, rechtwinkelige Blättchen, wl. in k., zl. in sd. W., unl. in A. — *Pikrat*, $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_6H_{13}O_5NH_2$, feine, chromgelbe Nadeln, F. 137°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — *Chloroplatinat*, $PtCl_6(C_6H_{13}O_5NH_2)_2$, lange orangegelbe, wenig zerfliefsliche Prismen, F. 116—118°, ll. in W., unl. in A. und Ä. — *Pentacetylglucaminchlorhydrat*, $HCl \cdot NH_2C_6H_8O_5(C_2H_3O)_5$, durch Einw. von sd. Acetylchlorid auf Glucamin, feine, verfilzte Nadeln, F. 170°, ll. in W. und h. A., wl. in k. A., unl. in Chlf., liefs sich von den niedriger acetylierten Verbb. nicht völlig befreien. — *Hexacetylglucamin*, $C_2H_3O \cdot NHC_6H_8O_5(C_2H_3O)_5$, durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Glucamin, mkr., rautenförmige, sehr hygroskopische Blättchen, F. 70°, verdampft ohne Zers. bei 250°, ll. in sd. W., Essigäther und Chlf., wl. in k. W. und Ä. — *Benzalglucamin*, $C_6H_5CH : NC_6H_{13}O_5$, feine, lange Nadeln, F. 162—163°, zl. in A., zers. sich mit sd. W. — *Glucaminharnstoff*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{13}O_5$, durch Einw. von Kaliumcyanat auf Glucaminsulfat, feine, verfilzte Nadeln, F. 149°, $[\alpha]_D = -12{,}50°$ (ohne Multirotation), l. in W. in allen Verhältnissen, wl. in A., unl. in Ä., Essigäther und Chlf., reduziert nicht FEHLING'sche Lsg., wird durch sd. Barytw. im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_{14}O_6N_2 + H_2O = CO_2 + NH_3 + NH_2C_6H_{13}O_5$$

gespalten und durch Natriumhypobromit unter N-Entw. zers. — *Glucaminphenylharnstoff*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{13}O_5$, durch Einw. von Phenylisocyanat auf Glucamin in Pyridinlsg., kurze, feine Nadeln, F. 174°, zl. in h. A. und sd. W., ll. in Pyridin, unl. in Bzl. und Chlf., entwickelt mit Natriumhypobromit keinen N. — *Glucaminphenylharnstoffpentacarbamat*, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_8O_5(CONHC_6H_5)_5$, durch Einw. überschüssigen Phenylisocyanats auf Glucamin in Pyridinlsg., feine, mkr. Nadeln, F. 305° unter Zers., ll. in Pyridin, wl. in sd. Toluol, unl. in W., A., Ä., Bzl. u. Chlf., wird durch 10%ig. HCl und 10%ig. Kalilauge selbst in der Siedehitze nicht angegriffen und gleichfalls durch Natriumhypobromit nicht zers. — Phenylisosulfocyanat bildet mit Glucamin keinen Thioharnstoff, sondern eine gut krystallisierende *Verb.* von der Zus. $C_7H_{13}O_5NS$. Der gleiche Körper entsteht durch Einw. von CS_2 auf Glucamin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 291—93. [3/2.*].) DÜSTERBEHN.

C. Marie, *Über die Oxyisopropylhypophosphorsäure.* Die Oxyisopropylhypophosphorsäure, $PO_2H_2 \cdot C_3H_6O$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 220; C. **1901**. II. 526) kann weiter gereinigt werden, indem man sie in geschmolzenem Zustande mit trockenem Ä. behandelt, bis der F. nicht mehr steigt. Aufserordentlich hygroskopische, strahlige

Krystallm., F. 45°, ll. in A., Holzgeist, Aceton und Essigäther, unl. in Bzl., PAe. und Ä., spaltet sich bei 110—120° oder beim Kochen der wss. Lsg. in Ggw. einer starken S. in unterphosphorige S. und Aceton, wird durch $HgCl_2$ oder Ferrisalze leicht zur S. $PO_2H_3 \cdot C_3H_6O$ oxydiert, geht durch längeres Erhitzen mit Aceton in die S. $PO_2H_3 \cdot 2C_3H_6O$ über und liefert mit den Aldehyden gemischte Säuren.

Die nachstehend beschriebenen Salze dieser S. sind in W. sll. und werden aus der Lsg. durch A. mehr oder weniger vollständig gefällt. — $(C_3H_6O \cdot PO_2H_2)_2Co \cdot 4H_2O$, rosafarbene Krystallbüschel, die bei 100° wasserfrei und blau werden. — $(C_3H_6O \cdot PO_2H_2)_2Ni \cdot 4H_2O$, blafsgrün, wird bei 100° wasserfrei und mattgelb, zers. sich bei 200° noch nicht. — $(C_3H_6O \cdot PO_2H_2)_2Cu \cdot H_2O$, hellblau, bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zers. sich bei 100° in einem CO_2-Strom oder beim Erhitzen der konz. Lsg. über 60° im Sinne der Gleichung:

$$(C_3H_6O \cdot PO_2H_2)_2Cu \cdot H_2O = C_3H_6O \cdot PO_2H_3 + C_3H_6O \cdot PO_2H_3 + Cu.$$

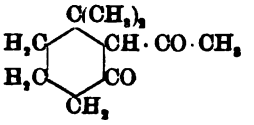
$C_3H_6O \cdot PO_2H_2Ag$, fast farblose Krystalle, die trocken mehrere Tage aufbewahrt werden können, in wss. Lsg. aber sehr unbeständig sind und sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in analoger Weise wie das Cu-Salz zers. Bei 90° zers. sich das Salz explosionsartig. — Aus dem Ag-Salz und den Alkyljodiden lassen sich die Ester der Oxyisopropylhypophosphorsäure darstellen. Der Methyl- und Äthylester sind wenig bewegliche Fll., deren Kp. und Zersetzungspunkt sehr nahe bei einander liegen; D^{16}. des Methylesters 1,212 $[n]_D^{16} = 1{,}462$. — Vf. schreibt dieser einbasischen Oxyisopropylhypophosphorsäure wegen ihrer Analogie mit der Oxybenzylhypophosphorsäure von Ville (C. r. d. l'Acad. des sciences **110**. 348; C. **90**. I. 640) die Konstitution $(CH_3)_2C(OH) \cdot PO{<}^{H}_{OH}$ zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 286—88. [3/2.*].) Düsterbehn.

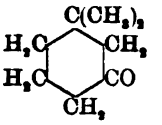
Georges Leser, *Über die β-Diketone III.* Zur Fortsetzung der früheren Studien (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 370 u **25**. 196; C. **1900**. II. 35 u. **1901**. I. 683) hat Vf. noch einige β-Diketone dargestellt: *Acetylmethylheptanon = Methyl-1-dion-6,8* wird durch Behandlung eines Gemenges von Essigäther und Methyl-2-heptenon-6 mit Na erhalten, Kp_{20}. 117—119°, D^{15}. 0,9170, $n_D = 1{,}46185$, giebt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung. — Cu-Salz, blaue Nadeln. — Bei Einw. von Hydroxylamin entsteht ein *Isoxazol*, $C_{10}H_{17}ON$, Kp_{27}. 127—128°, und bei Einw. von CH_3J auf das Na-Salz das methylierte Diketon, das *Methylacetylmethylheptanon*, Kp_{20}. 131—132°, D^{15}. 0,9197, $n_D = 1{,}44937$. Das methylierte Diketon giebt mit Hydroxylamin gleichfalls ein Isoxazol, Kp_{20}. 133—135°.

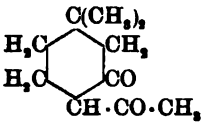
Okten-1-dion-5,7, $C_8H_{12}O_2$, entsteht bei der Einw. von Na auf Allylaceton + Essigäther, knoblauchartig riechende Fl., Kp_{16}. 87—89°, D^{15}. 0,9639, $n_D = 1{,}47912$. — *Methyl-6-okten-1-dion-5,7*, $C_9H_{14}O_2$, Kp_{10}. 97—99°, D^{15}. 0,9663, $n_D = 1{,}46633$, giebt bei Einw. von Hydroxylamin ein *Isoxazol*, $C_9H_{14}ON$, Kp_{22}. 112—114°. — *Acetylmethylheptenon = Methyl-2-nonen-2-dion-6,8*, (vergl. Barbier, Leser, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 748), D^{15}. 0,9448, $n_D = 1{,}4849$. — *Methylacetylmethylheptenon*, $C_{11}H_{18}O_2$, farblose Fl., Kp_{10}. 127—128°, D^{15}. 0,9492, $n_D = 1{,}47195$, unl. in Alkalien, färbt Eisenchlorid hellrot. Das bei Einw. von Hydroxylamin entstehende *Isoxazol*, $C_{11}H_{17}ON$, hat Kp_8. 127—129°.

Gem-Dimethylacetylcyklohexanone. Löst man Acetylmethylheptenon in 75%ige H_2SO_4 auf, so entstehen nebeneinander das *gem-Dimethyl-1,1-acetyl-2-cyklohexanon-3* (Formel I.), Kp_{12}. 110—111°, D^{15}. 1,009, $n_D = 1{,}4800$, ein Hydratationsprod. von Acetylmethylheptenon und ein Dehydratationsprod. dieses Diketons nebeneinander. Das Hydratationsprodukt ist ein *Oxydiketon*, $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp_{12}. 153—154°. — Das Dehydratationsprod. ist wahrscheinlich ein *Oxyd*, $C_{10}H_{14}O$, Kp. 237—238°. Zur Reindarstellung des

letzteren wird das durch Behandlung von Acetylmethylheptenon mit H_2SO_4 erhaltene Rohprod. mit 10%iger Barytlsg. gekocht. — Das gem-Dimethyl-1,1-acetyl-2-cyklohexanon-3 (I.) giebt beim Kochen mit Alkalien das gem-Dimethylcyklohexanon (II.), welches, mit Essigäther in Ggw. von Na kondensiert, ein mit dem ersteren Diketon isomeres Diketon, das Dimethyl-1,1-acetyl-4-cyklohexanon-3 (Formel III.) liefert.

I. 

II. 

III. 

Das *Dimethyl-1,1-acetyl-4-cyklohexanon-3* (III.) hat Kp_{12}. 122—123°, D^{15}. 1,01, n_D = 1,49872, ist l. in Alkalien und färbt Eisenchloridlsg. blutrot. — Cu-Salz, grünlichgraue Nadeln.

Methyl-1-butyryl-3-cyklopentanon-4 (vgl. VON BAEYER und OEHLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 28; C. **96**. I. 547), D^{15}. 0,9847, n_D = 1,47932, giebt bei Einw. von Na und Jodmethyl ein *Dimethylbutyryl-3-cyklopentanon-4*, $C_{11}H_{18}O_2$, pfefferminzartig riechendes Öl, Kp_8. 108—109°, D^{15}. 0,9847, n_D = 1,45647, und bei Einwirkung von Hydroxylamin ein *Monooxim*, $C_{11}H_{19}O_2N$, F. 94°, Kp_{10}. 162—163°. Bei der Hydrolyse des methylierten Diketons entsteht eine *Methylmenthoxylsäure*, $C_{11}H_{20}O_3$, Kp_9. 173—174°, aber keine Spur von neutralen Produkten. — *Propionylacetophenon* (vgl. CLAISEN u. STYLOS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2181), Kp_{10}. 153—155°, D^{15}. 1,084, n_D = 1,58528. — *Methylpropionylacetophenon*, Kp_{10}. 165—166°, D^{15}. 1,0275, n_D = 1,53347.

An diese Darlegungen knüpft Vf. einige Betrachtungen über die beobachteten Molekularrefraktionen obiger Diketone im Vergleich mit den durch Berechnung gefundenen Werten. Auffallend ist die Eigenschaft derjenigen Diketone, welche die eine CO-Gruppe im Kern und die andere in der Seitenkette haben, nur Dioxime zu bilden. Wird aber das bewegliche H-Atom dieser Diketone durch einen Alkylrest substituiert, so geben diese alkylierten Diketone ein Monooxim. Vf. wird versuchen, die zweite Carbonylgruppe durch andere chemische Rkk. nachzuweisen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 64—71. 5/2. Lyon. Chem. Inst.) HESSE.

R. Marquis, *Über die Hydrolyse des Brenzschleimsäureurethans.* Durch die Publikation von R. LEIMBACH (S. 459) veranlaßt, berichtet Vf. über die Ergebnisse seiner Verss. über den gleichen Gegenstand, die gleichfalls wenig erfolgreich waren. Die Hydrolyse des Brenzschleimsäuremethyl- und -äthylurethans (vgl. FREUNDLER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 419; C. **97**. I. 1023) wurde in der Weise ausgeführt, daß ein Gemisch des Urethans mit etwa dem vierfachen Gewicht gelöschten Kalks der Dest. im Vakuum unterworfen, das Destillat mit NaCl gesättigt, mit Ä. erschöpft und die äther. Lsg. verdunstet wurde. Der Rückstand wurde sodann in Oxalsäurelsg. wieder aufgenommen, die Lsg. von den nicht basischen Bestandteilen durch Ä. befreit, mit KOH übersättigt und wiederum mit Ä. ausgeschüttelt. Die äther. Lsg. hinterließ beim Verdunsten eine geringe Menge brauner Krystalle, die durch Dest. gereinigt wurden. Das zwischen 179 und 183° übergehende Destillat erstarrte zu einer farblosen Krystallm. vom F. 46°. Dieser *Körper*, der bei der Analyse 41,08% C, 8,58% H und 15,17% N gab, ist keine Base, scheint aber mit Phenylhydrazin eine Verb. vom F. 164—165° einzugehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 288 bis 289. [3/2.*]) DÜSTERBEHN.

Marcel Desfontaines, *Wirkung des Aluminiumchlorids auf einige Anhydride in Chloroformlösung.* Versetzt man eine Lsg. von 10 g α-α-Dimethylglutarsäure-

anhydrid in trockenem Chlf. auf einmal mit 13 g $AlCl_3$ (in Form von kleinen Stückchen), so entsteht unter Entw. von HCl und CO einerseits *Isocaprolakton*, $(CH_3)_2 \cdot C(\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)$, vom Kp. 205° u. andererseits neben unveränderter α-α-Dimethylglutarsäure *Brenzterebinsäure*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus 10 g α-α-Dimethylbernsteinsäureanhydrid u. 11 g $AlCl_3$ in Ggw. von Chlf. entsteht in analoger Weise neben unveränderter Dimethylbernsteinsäure *Dimethylakrylsäure*, $(CH_3)_2C : CH \cdot COOH$. Bei dem Brenzweinsäure- und α-Methylglutarsäureanhydrid trat eine analoge Rk. nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 293—96. [3/2.*].) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Über eine neue Synthese der Ameisensäure.* Wird über Kaliumhydrür (S. 397), welches in einem H-Strom erkaltet ist, bei gewöhnlicher Temperatur trockene, reine CO_2 in raschem Strom geleitet, so erfolgt unter Braun- bis Schwarzfärbung der Masse Bildung von Kaliumformiat:

$$CO_2 + KH = HCOOK.$$

Die gleiche Rk. vollzieht sich beim Erhitzen von KH mit CO_2 im Rohr auf 225°. Bei —80° wirkt die CO_2 auf das KH nicht ein, die Rk. beginnt erst bei 15° und führt, wenn rasch auf 450° erhitzt wird, zu Polymerisationsprodd. — Kohlenoxyd wirkt bedeutend langsamer auf das Kaliumhydrür ein. Wird metallisches Kalium in einem Gemisch von 1 Vol. H und 2 Vol. CO vorsichtig erhitzt, so bildet sich ebenfalls Kaliumformiat, jedoch findet gleichzeitig Abscheidung von freiem Kohlenstoff statt:

$$2CO + KH = HCOOK + C.$$

An Stelle von Kaliumhydrür kann auch Natriumhydrür verwendet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 261—64. [3/2.*].) DÜSTERBEHN.

Otto Diels, *Über die Einwirkung des Semicarbazids auf das Diacetyl.* Bei Einw. von 1 Mol. Diacetyl auf 1 Mol. freies oder salzsaures Semicarbazid in k. wss. Lsg. entsteht glatt *Diacetylmonosemicarbazon*, $C_5H_9O_2N_3 = CH_3 : C(OH) \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$, welches POSNER (S. 191) unter etwas anderen Versuchsbedingungen nicht erhalten konnte. Derbe Blättchen aus W., F. 228—229° (234—235° korr.) unter Zers., ll. in h. Eg., swl. in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Die oben gegebene Konstitutionsformel wird dadurch wahrscheinlich, daſs die Verb. sich in k. wss. NaOH mit gelber Farbe löst, also sauren Charakter hat. Bei Zusatz von konz. NaOH fällt das Na-Salz in gelblichweiſsen Nädelchen aus, welches aber durch W. schon hydrolytisch gespalten wird. Sodalsg. löst das Semicarbazon nur beim Kochen mit gelber Farbe, beim Abkühlen fällt es wieder aus. Verd. Mineralsäuren wirken in der Kälte nicht ein, beim Kochen wird Diacetyl zurückgebildet. Beim Kochen mit verd. Essigsäure wird zunächst ein Teil des Semicarbazons in Diacetyl u. Semicarbazid gespalten, letzteres aber substituiert sofort einen noch unveränderten Teil der ursprünglichen Verb., so daſs als Endprodd. Diacetyl u. Diacetyldisemicarbazon auftreten.

Kocht man Diacetylmonosemicarbazon mit Acetanhydrid, so entsteht unter CO_2-Entw. *Diacetylmonoacetylhydrazon*, $C_6H_{10}O_2N_2 = CH_3 : C(OH) \cdot C(: N \cdot NH \cdot COCH_3) \cdot CH_3$, nach der Gleichung:

$$CH_3 : C(OH) \cdot C(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3 + (CH_3CO_2)O = CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + CH_3 : C(OH) \cdot C(: N \cdot NH \cdot COCH_3) \cdot CH_3.$$

Dieselbe Verb. wird auch leicht aus Diacetyl u. Acetylhydrazin erhalten. Schön irisierende, fast weiſse Nadeln aus Aceton, F. 163° (166° korr.), beim Erhitzen im Kapillarrohr. Die Verb. sublimiert unter 100° in Nadeln und läſst sich fast unzers. destillieren. Sie ist zl. in h. W. u. k. Eg.; die meisten übrigen organischen Lösungs-

mittel, außer Ä., lösen sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht. Beim Übergießen des Acetylhydrazons mit wenig verd. HCl scheiden sich weiße Nadeln des Chlorhydrats ab, mehr HCl bewirkt Spaltung in Diacetyl und Hydrazin. Gegen Alkalien andererseits verhält sich die Substanz als schwache S. analog dem Diacetylmonosemicarbazon; sie ist l. in verd. NaOH und bildet ein durch W. zerlegbares Na-Salz. Beim Erwärmen der alkal. Lsg. entsteht das von CURTIUS und THUN beschriebene Dimethylaziäthan, $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot C\cdot CH_3\\ \|\quad\quad\|\\ N\cdot N\end{matrix}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 347 bis 351. 8/2. [14/1.] Berlin. I. Univ.-Lab.) FAHRENHORST.

Fr. Fichter u. Benno Mühlhauser, *Messungen an der α-Äthylidenglutarsäure.* Die *Dierotonsäure* oder *α-Äthyliden-β-methylglutarsäure* v. PECHMANN's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3323; C. **1901**. I. 16) zeigt die Eigentümlichkeit, daß die Differenz der Äquivalentleitfähigkeiten des Na-Salzes bei v_{32} und v_{1024} nicht etwa 20 Einheiten, wie dies nach der OSTWALD'schen Regel für eine zweibasische S. zu erwarten wäre, sondern nur 11,9 Einheiten beträgt. — Bei dem niederen Homologen genannter S., der *α-Äthylidenglutarsäure*, $HOOC\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$ (FICHTER, EGGERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1998; C. **98**. II. 757) wurde die analoge Differenz bei 25° zu 16,4 (in reziproken OHM-), bezw. 15,5 in reziproken SIEMENS-Einheiten ermittelt; die Abweichung vom richtigen Wert liegt hier demnach noch innerhalb der sonst beobachteten Ausnahmewerte. — Die Dissociationskonstante ist bei 25° für die *α*-Äthylidenglutarsäure = 0,0032, für die *α*-Äthyliden-*β*-methylglutarsäure = 0,00281. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 341. 8/2. [14/1.] Univ.-Lab. Basel.) STELZNER.

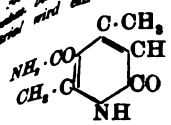
E. Knoevenagel, *Zur Kenntnis der Keton- und Säurespaltung in der Acetessigesterreihe.* Die Regel, daß der Acetessigester und seine Homologen mit verd. Alkalien vorwiegend Ketonspaltung, mit konz. Alkalien vorwiegend Säurespaltung erleiden, ist für die Alkylidenbisacetessigester nicht allgemein gültig. *Benzylidenbisacetessigester*, $C_6H_5\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$, *p-Methylbenzylidenbisacetessigester*, und *Furfurylidenbisacetessigester* verhalten sich noch der Regel entsprechend: sie liefern mit verd. Alkalien vorwiegend Ketone, mit konz. Alkalien neben der Essigsäure *β*-substituierte Glutarsäuren. Bei *m*- u. *p-Nitrobenzylidenbisacetessigester* aber tritt schon bei Einw. sehr verd. (2%ig.) Alkalien vorwiegend Säurespaltung ein. Die umgekehrte Abweichung von der Regel wurde bei *Citryliden-* u. *Citronelliden-Acetessigester* beobachtet; sie werden durch verd. Alkalien nicht angegriffen und erleiden selbst mit sehr konz. Alkalien fast ausschließlich Ketonspaltung. Den quantitativen Verlauf der Spaltung hat der Vf. für die genannten Verbb. in einer Tabelle zusammengestellt.

Die bei der Spaltung des Furfurylidenbisacetessigesters resultierende *β-Furylglutarsäure*, $C_9H_{10}O_5$, hat den F. 134—135°; sie ist ll. in Aceton, A., Essigsäure; swl. in Bzl., unl. in Chlf., Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 392—95. 8/2. [14/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.) PRAGER.

E. Knoevenagel u. E. Speyer, *Über die kondensierende Wirkung organischer Basen.* Körper vom Typus R·CH:CHX (R = Alkyl, Aryl; X = Acetyl, Carboxäthyl) vermögen unter dem Einfluß organischer Basen Acetessigester anzulagern. Aus äquivalenten Mengen *Acetessigester* und *Dibenzylidenaceton* entsteht in alkoh. Lsg. in Ggw. von Diäthylamin *Acetessigesterdibenzylidenaceton*, $C_{32}H_{34}O_4$ (s. Formel I.) (F. 132°; ll. in Aceton, Bzl., Chlf., h. Eg., wl. in Ä., Lg.). Dasselbe geht unter dem Einfluß von Säuren oder Alkalien Ringschließung ein unter B. von *1-Cinnamenyl-3-phenyl-4-carboxäthyloyklohexen(6)-on(5)*, $C_{32}H_{32}O_5$ (s. Formel II.) (gelbe Tafeln aus A., F. 134°; ll. in Aceton, Bzl., Chlf.; swl. in Ä., Lg.). — Aus Acetessigester und

anhydrid in trockenem Chlf. auf einmal mit 13 g $AlCl_3$ (in Fo… …ylidenchen), so entsteht unter Entw. von HCl und CO einerseits … …alf., Eg.; $C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, vom Kp. 205° u. andererseits neben … …urch Salzglutarsäure *Brenzterebinsäure*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot COO$… …), $C_{21}H_{20}O_3$ bernsteinsäureanhydrid u. 11 g $AlCl_3$ in Ggw. von C… neben unveränderter Dimethylbernsteinsäure *Dimeth*… …H : CH · C_6H_5 Bei dem Brenzweinsäure- und α-Methylglutarsä… …H nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**…

Henri Moissan, *Über eine neue Synth*… hydrür (S. 397), welches in einem H-Str… $CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5$ trockene, reine CO_2 in raschem Strom… …·CO—CH färbung der Masse Bildung von Ka… …d *Benzylidenaceton* in CO …denbisacetessigester und Die gleiche Rk. vollzieht… …14/1.] Heidelberg. Univ.-225°. Bei —80° wirkt die … PRAGER. und führt, wenn rasch auf… wirkt bedeutend lang… *Amid der Acetessigsäure.* Das *Amid der* in einem Gemisch v… …H_2, bildet sich bei mehrwöchentlichem Stehen ebenfalls Kaliumfo… …g. wss. Ammoniak. Nach beendeter Einw. hebt man stoff statt: …wss. Schicht ab und dampft sie, nachdem sie mit Ä. ausge… …Vakuum auf dem Wasserbade zum Sirup ein; dieser erstarrt beim An St… …Schwefelsäure zu strahliger Krystallmasse. Das Acetessigsäureamid r. d. l'A… …es ist ll. in W. u. A., unl. in Ä. Mit ammoniakalischem Kupfer… …Cu-Salz, $Cu(C_4H_6O_2N)_2$, erhalten. Gut krystallisierende Derivate sind das *Phenylhydrazon* (F. 128°) und die *Benzolazoverb.* (F. 151°). Beim Erhitzen kondensiert sich das Acetessigsäureamid zu 2 Mol. unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu *Lutidoncarbonsäureamid* (s. nebenstehende Formel). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 583 bis 584. 8/2. [23/1.] Kiel. Univ.-Lab.) PRAGER.



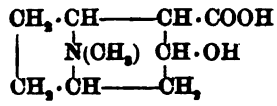
Richard Willstätter, *Über Betaine.* Die Abhängigkeit des Verhaltens der Aminosäuren von der Stellung der Aminogruppe zum Carboxyl tritt am deutlichsten bei den erschöpfend alkylierten Verbb., den Betainen, hervor. Vf. unterscheidet je nach der Stellung der Aminogruppe α-, β-, γ-Betaine und vervollständigt die Bezeichnung durch Anführung der Alkyl- und Säureradikale: z. B. γ-Trimethylbutyrobetain, $(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO$. — Zwischen dem *Dimethylaminoessigsäuremethylester* (I.) und dem gewöhnlichen *Betain* (II.) läfst sich eine umkehrbare Umlagerung bewirken:

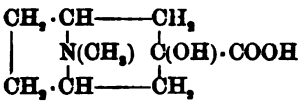
$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \cdot N(CH_3)_2 \\ | \\ CO \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix} \quad \underset{\longleftarrow}{\longrightarrow} \quad \text{II.}\quad \begin{matrix} CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \\ | \qquad\quad | \\ CO - O \end{matrix}$$

I. geht beim Erhitzen über seinen Kp. in II., letzteres wiederum beim Erhitzen in I. über. Unter 135° sind beide Isomere beständig, zwischen 135° u. 293° ist das Betain die stabile Form, über 293° ist wiederum das Betain nicht existenzfähig. — Bei anderen tertiären *α-Aminosäureestern* (vgl. den experimentellen Teil) führt Erhitzen nicht zu den Betainen, dagegen zur B. tertiärer Basen, die aus intermediär entstandenen Betainen hervorgegangen sein müssen. In der β- und γ-Reihe läfst sich die Betainumlagerung sicher feststellen: *β-Dimethylaminopropionsäuremethylester* giebt beim Erhitzen (neben Zers.-Prodd.) *β-Trimethylpropiobetain* und *γ-Dimethyl-*

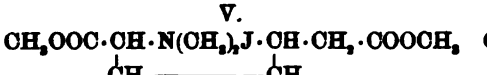
ttersäuremethylester liefert die Spaltungsprodd. des *γ-Betains:* γ-Butyrolakton thylamin. Diese Betainisierung der tertiären Aminosäureester ist ein Fall olekularer Alkylierung" (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 139; C. **1901**. I. ngekehrte Umlagerung der Betaine in Ester gelingt bei allen α-Betainen. u BRÜHL, daſs *Triäthylbetain* gröſstenteils unzersetzt destilliere, ist be geht vielmehr bei 210° in *Diäthylaminoessigsäureäthylester* über. it verschiedenen Alkylgruppen ist es stets die Methylgruppe, die ndert. — Die leichte Überführbarkeit der Ester in die isomeren rscheinlich, daſs umsoweniger das freie Carboxyl neben der kann, daſs also den Aminosäuren die Formel von Ammonium- ommt. Andererseits muſs aber aus der Thatsache, daſs das unter Umlagerung destilliert, also nicht leichter flüchtig nach HEINTZ unter 100° flüchtig!), geschlossen werden, die Aminosäuren überhaupt) sich nicht als Ammonium- Aminosäuren verflüchtigen.

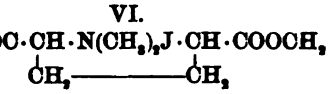
beständig, als die α- und γ-Betaine. So lagert sich ...in beim Erhitzen leicht in *akrylsaures Trimethylamin* um ...iere *β-Dimethylaminopropionsäuremethylester* beim Erhitzen über ...p. neben akrylsaurem Trimethylamin auch β-Trimethylpropiobetain liefert, so muſs die Umlagerung des Betains umkehrbar sein. Das *Methylbetain des Arecaidins*, einer β-Aminosäure (N-Methyltetrahydronikotinsäure), zersetzt sich beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung und B. eines *Dimethylpiperidеins*. — Diese geringere Beständigkeit der β-Betaine, welche besonders auch in ihrem Verhalten gegen Alkali zu Tage tritt — β-Trimethylpropiobetain wird beim Erwärmen mit wss. Alkalien glatt in Trimethylamin u. Akrylsäure gespalten —, erklärt auch das widersprechende Verhalten verschiedener Alkaloidspaltungs- und -Oxydationsprodd. gegen Alkalien. So werden, wie sich aus einer groſsen Reihe von früheren Unterss. ergiebt, die Jodmethylate von *Ecgonin* (III.), *Anhydroecgonin*, *Hydroecgonidinester* und *Tropinsäureester* (V.) durch Alkalien, resp. Alkalicarbonate in verschiedener Weise gespalten; dagegen sind die Esterjodmethylate des *α-Ecgonins* (IV.) und der α_1-α_1-*N-Methyl-*

III.


IV.


pyrrolidindicarbonsäure (VI.), welche Vf. gemeinsam mit RUDOLF LESSING dargestellt hat, u. über welche demnächst berichtet werden soll, durchaus alkalibeständig. Somit sind die unbeständigen Ammoniumjodide stets β-Aminosäurederivate, die beständigen Jodide α-(VI.) oder γ-(IV.)Aminosäureverbb. sind. Ähnliches gilt auch

V.


VI.


für die Granatanreihe. Diese Thatsache erlaubt die genauere Formulierung verschiedener Abbauprodd. aus der Alkaloidgruppe (vgl. hierzu das Original).

Das *γ-Trimethylbutyrobetain* ist im Gegensatz zu den β-Betainen gegen wss. Alkalilsgg. beständig; beim Erhitzen zerfällt es in Trimethylamin und Butyrolakton.

Experimenteller Teil. 1. Umlagerung von Dimethylaminessigsäuremethylester in Betain. *Dimethylaminoessigsäuremethylester*, $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Aus Chloressigsäuremethylester (1 Mol.) u. Dimethylamin (2 Mol.; 20%ig Lsg. in Bzl.) bei Zimmertemperatur. Nach 24 Stdn. wird verd. HCl zugefügt, die das Chlorhydrat des Esters enthaltende wss. Lsg. vom Benzol getrennt und der

Ester durch K_2CO_3 in Freiheit gesetzt, ausgeäthert, mit geglühter Pottasche getrocknet und zur Trennung von dem Dimethylamid (s. unten) unter vermindertem Druck fraktioniert. Schwach ammoniakal. riechendes Öl, l. in W. und organischen Solvenzien. Kp. 135° (korr.), bei 30 mm Druck 51—52°. *Aurochlorat*, ölige Fällung. — Liefert mit CH_3J unter heftiger Rk. ein *Jodmethylat;* Nadeln aus h. A., lange Prismen aus h. Aceton. F. 153,5—154,5°. Ll. in W., Methylalkohol und h. A., wl. in k. A. und sd. Aceton. — Als Nebenprod. entsteht bei der Darst. des Esters das *Dimethylaminoessigsäuredimethylamid.* Öl von alkal. Rk., l. in W. und organ. Solvenzien. Kp. bei 34 mm Druck 99—100°. *Aurochlorat*, flockig krystallinischer Nd., der aus W. prächtig krystallisiert. — Durch 7—8-stündiges Erhitzen im Einschlußrohr gehen bei 170° 20%, bei 175—180° 45—50%, bei 200° 80—90% des Dimethylaminoessigsäuremethylesters in *Betain* über; der Rest wird größtenteils als unveränderter Ester zurückgewonnen. — Der bisher nicht verzeichnete F. des Betains ist 293°. *Betainjodhydrat*, $C_5H_{12}O_2NJ$, ll. in W. u. sd. A., zwl. in k. A., F. 188—190°. *Verbindung von Betain mit KJ:* $(C_5H_{11}O_2N)_2 \cdot KJ + 2H_2O = (CH_3)_3NJ \cdot CH_2 \cdot COO \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot COOK + 2H_2O$. B. bei der Verseifung des Jodmethylats des Dimethylaminoessigsäuremehthylesters mit K_2CO_3 in wss. Lsg. Prismen und längliche Blättchen aus A.; ll. in W., wl. in A. F. 228—229°.

2. Verhalten anderer tertiärer α-Aminosäureester. *Dimethylaminoessigsäureäthylester.* In W. l. Öl, Kp. 149—150°; mit Goldchlorid ölige Fällung. *Jodäthylat*, kurze Säulchen, ll. in W., A., Methylalkohol, Aceton, unl. in Essigester und Ä. F. 71,5—72,5°. — *Diäthylaminoessigsäuremethylester.* Kp. 163,5° (korr.). Ll. in k., wl. in h. W.; mit Goldchlorid krystallinische Fällung. *Jodmethylat*, sechsseitige Tafeln und Blätter aus Aceton; ll. in W., A., Chlf., sd. Aceton, unl. in Essigester und Ä. F. 90—92°. — *Diäthylaminoessigsäureäthylester*, ebenso wie sein *Jodäthylat* (F. 123—125°) schon von KRAUT dargestellt; ll. in k., wl. in h. W. — Die hier sub 2. aufgeführten Ester, wie auch der aus Dimethyläthylbetain erhaltene Methyläthylaminoessigsäuremethylester (vgl. unten) liefern beim Erhitzen über ihren Kp. keine Betaine, aber in mehreren Fällen tertiäre Basen. Der schon von FRANCHIMONT und KLOBBIE beschriebene *Dimethylaminoameisensäuremethylester* bleibt beim Erhitzen über seinen Kp. ganz unverändert. — *Bromdimethylacetal*, $C_4H_9O_2Br$. Nach dem von PINNER, sowie E. FISCHER und LANDSTEINER bei der Äthylverb. angewendeten Verf. dargestellt (Kp. 145°), liefert bei dreitägiger Einw. von Dimethylamin (in Bzl.) bei Zimmertemperatur das *Dimethylaminodimethylacetal*, $C_6H_{15}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$. Farblose, leicht bewegliche Fl., ll. in W. und organischer Solvenzien; Kp. 137,5° (korr.). Giebt ein in W. ll. krystallinisches Aurochlorat, reduziert (im Gegensatze zum Dimethylaminodiäthylacetal) weder Silberlsg. noch FEHLING'sche Lsg. und bleibt bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° unverändert.

3. Verhalten der α-Betaine in der Hitze. Das gewöhnliche *Betain* wird am besten durch Einw. von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Dimethylaminoessigsäuremethylesters dargestellt. Beim Erhitzen auf ca. 300° wird es in den Dimethylaminoessigsäuremethylester umgelagert (Identifizierung außer durch den F. u. die Analyse des Jodmethylats auch durch Überführung in das von ESCHWEILER beschriebene Cu-Salz der Dimethylaminoessigsäure). — *Triäthylbetain*, $C_9H_{17}O_2N = (C_2H_5)_3 \cdot N \cdot CH_2 \cdot COO$. B. bei der Einw. von Silberoxyd auf das Jodäthylat des Diäthylaminoessigsäureäthylesters. Giebt mit Kaliumquecksilberjodid eine ölige Fällung, die sich im Überschuß des Reagens löst, um sich alsbald wieder in Form hellgelber Nadeln abzuscheiden. Liefert bei 215—218° (neben Triäthylamin) Diäthylaminoessigsäureäthylester. — *Dimethyläthylbetain*, $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2(C_2H_5)N \cdot CH_2 \cdot COO$. B. bei Einw. von Silberoxyd auf das Jodäthylat des Dimethylaminoessigsäureäthylesters.

Vierseitige Tafeln aus A. F. 229—231°. Giebt mit Goldchlorid einen krystallin. Nd. und liefert beim Erhitzen auf 240—245° *Methyläthylaminoessigsäuremethylester*. In W. ll. Öl; Kp. 151—152° (korr.). Giebt mit Goldchlorid in kons. Lsg. eine ölige Fällung. Wird der Ester mit W. im Rohr verseift, so läfst sich aus der Fl. das *Kupfersalz der Methyläthylaminoessigsäure*, $C_{10}H_{20}O_4N_2Cu + 3H_2O$, darstellen; tiefblaue vierseitige Tafeln. — *Methyldiäthylbetain*, $C_7H_{15}O_2N + H_2O = (CH_3)\cdot(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot COO$. B. bei der Einw. von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Diäthylaminoessigsäuremethylesters. Prismatische Krystalle aus mit Ä. versetztem A. F. 133—135°. Liefert beim Erhitzen auf 220—225° neben einer kleinen Menge niedrig siedender Base Diäthylaminoessigsäuremethylester.

4. Verhalten von β-Betain und β-Aminosäureester. *β-Dimethylaminopropionsäuremethylester*, $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOCH_3$. Aus β-Jodpropionsäureester und Dimethylamin (in Bzl. gel.). Basisch u. stechend riechendes Öl; l. in W.; Kp 154,5°. Giebt ein krystallisiertes Pikrat u. Aurochlorat. *Jodmethylat*. Sechsseitige Tafeln aus W., grofse Prismen aus Methylalkohol; schm. bei 191—192° (unter Umwandlung in ein anderes Prod., welches erst bei 240° schm.). Wird durch Erwärmen mit Alkalien in Trimethylamin u. Akrylsäure gespalten. — *β-Trimethylpropiobetain*, $C_6H_{13}O_2N + H_2O = (CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO + H_2O$. B. bei der Einw. von Silberoxyd auf das vorbeschriebene Jodmethylat. Prismen aus (mit etwas Ä. versetztem) A.; F. 126°. Chlorhydrat: vierseitige Tafeln aus wasserhaltigem A.; F. 195 bis 196°. Aurochlorat: goldgelbe Prismen, F. 197—198°. Geht beim Erhitzen auf 136—138° quantitativ in akrylsaures Trimethylamin über und wird durch Alkalien, wie das vorher beschriebene Jodmethylat, in Akrylsäure u. Trimethylamin gespalten. Auch der β-Dimethylaminopropionsäuremethylester liefert beim Erhitzen (auf 180 bis 185°) Trimethylamin u. Akrylsäure, daneben aber auch β-Trimethylpropiobetain. — *Arecaidinmethylbetain (Dimethyltetrahydronikotinsäurebetain)*, $C_8H_{13}O_2N + 2H_2O = (CH_3)_2N\cdot C_5H_7COO + H_2O$. B. bei der Einw. von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Arecolins (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 729; C. **97**. I. 988). Vierseitige Prismen aus A.; sll. in W., wl. in A., unl. in Ä., Chlf. u. Aceton. Verliert 1 Mol. Krystallw. über H_2SO_4, das zweite bei 130°. Schm. (krystallwasserfrei) bei 248°. Chloroplatinat: Täfelchen aus W. Aurochlorat: Blättchen aus W. Liefert beim Erhitzen auf 240° als Hauptprod. ein *Dimethylpiperidein (Dimethylaminopentadien)*, $C_7H_{13}N$, welches nicht mit dem von LADENBURG beschriebenen Dimethylpiperidein identisch sein dürfte. Farbloses Öl, swl. in W., l. in den organischen Solvenzien. Addiert, in Chlf. gelöst, Brom unter Entfärbung, wobei sich dann ein rötlichgelbes Öl abscheidet. Chloroplatinat: krystallwasserfreie, rote Prismen, swl. in sd. A.; F. 116°. Aurochlorat: bronzegelbe, weiche Blättchen; F. 66—67°. — *Trigonellin*, das Methylbetaïn der Nikotinsäure, wird bei der Dest. nicht in Nikotinsäuremethylester umgewandelt.

5. γ-Aminosäureester und γ-Betain. *γ-Dimethylaminobuttersäuremethylester*, $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOCH_3$. Durch zweistündiges Erhitzen von γ-Chlorbuttersäuremethylester mit Dimethylamin (in Bzl.) im Einschlufsrohr auf 100° (als Nebenprod. entsteht das Dimethylamid der Aminosäure). Stechend riechendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges, farbloses Öl; ll. in W.; Kp. 171,5—173° (korr.). Mit Platinchlorid keine Fällung, mit Pikrinsäure (bei Überschufs der letzteren) aus Nadeln bestehender Nd., mit Goldchlorid rasch krystallisierende, ölige Fällung. — *γ-Trimethylbutyrobetain*, $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COO$. *Pyrrolidon* wird mit Natronlauge zu Aminobuttersäure verseift u. letztere in alkal.-methylalkoh. Lsg. mittels Jodmethyl in die γ-Trimethylaminobuttersäure übergeführt, deren Perjodid durch Zufügen von J in HJ (nach vorheriger Neutralisation mit HJ) ausgefällt wird. Dies Perjodid giebt bei der Dest. mit Wasserdampf das addierte Jod ab, und es

hinterbleibt eine farblose Lsg. der jodwasserstoffsauren Trimethylaminobuttersäure; aus dieser letzteren endlich wird durch Silberoxyd das Betain erhalten. Blättchen aus wasserhaltigem, mit Ä. versetztem A. Sll. in A. Erweicht bei ca. 130° und schäumt bei 222°. Aurochlorat: lange, flache Nadeln aus W. Chloroplatinat: hellrote Täfelchen und Prismen, F. 224—225°. Liefert beim Erhitzen Trimethylamin u. Butyrolakton, welch' letzteres durch Kp. u. Zus. des bei Verseifung mit Barytw. erhaltenen Barytsalzes der γ-Oxybuttersäure identifiziert wurde. Auch der γ-Dimethylaminobuttersäuremethylester giebt beim Erhitzen auf 205° (neben etwas unverändertem Ester) Trimethylamin u. Butyrolakton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 584—620. 8/2. [4/1.] München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. der Wissensch.) BURIAN.

Max D. Slimmer, *Über Aminovaleriansäuren*. Unter den Spaltungsprodd. der Proteïnstoffe sind wiederholt Aminovaleriansäuren aufgefunden worden, doch war bisher nur die Struktur einer dieser SS. — der δ-Amino-*n*-valeriansäure, welche E. und H. SALKOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1192; **31**. 777; C. **98**. I. 1096) bei der Fäulnis von Fibrin, Fleisch und Leim beobachtet haben — mit Sicherheit bekannt. — Von den 12 theoretisch möglichen Aminovaleriansäuren sind bereits fünf synthetisch dargestellt worden, jedoch stand die genaue Charakterisierung der Mehrzahl derselben durch geeignete Derivate noch aus. — Der Vf. hat von diesen 5 SS. die α-Amino-*n*-, α-Amino-*i*- und β-Amino-*i*-valeriansäure eingehender studiert und ferner die bisher noch unbekannte α-Aminomethyläthylessigsäure synthetisiert. — Verss., die SS. in die optischaktiven Komponenten zu spalten, führten noch nicht zu definitiven Resultaten.

I. α-Amino-*i*-valeriansäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. Diese S. ist bereits von CLARK und FITTIG (LIEBIG's Ann. **139**. 200) aus der analogen Bromverb., sowie von LIPP (LIEBIG's Ann. **205**. 18) aus Isobutyraldehyd gewonnen worden. Der Vf. stellte sie wie folgt dar: 500 g α-Brom-*i*-valeriansäure wurden mit 1500 g bei 15° gesättigtem wss. Ammoniak unter Zusatz von 500 g NH_4-Carbonat im eisernen Autoklaven 8 Stdn. auf 100° erhitzt; die bräunliche Fl. wurde sd. h. filtriert und auf $^1/_3$ ihres Volumens eingeengt, wobei die α-Aminosäure größtenteils auskrystallisierte. Die Mutterlauge wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit ca. 1 l 80%ig. A. ausgekocht u. aus dem Filtrat die Aminosäure durch gasförmiges Ammoniak ausgefällt, wodurch man das lästige Entfernen des Halogens durch Digerieren mit Bleioxyd vermied. Die α-Amino-*i*-valeriansäure schm., aus W. umkrystallisiert, im geschlossenen Kapillarrohr rasch erhitzt, gegen 298° (korr.) unter Zers.; l. in 11,7 Tln. W. von 15°; schmeckt süfs. — Chlorhydrat. F. 189° (korr.). — Der wenig beständige, in W. ll. *Äthylester*, $C_7H_{15}O_2N$, wurde nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 433; C. **1901**. I. 169) dargestellt; Kp_3. 63,5° (F. i. D.); Kp_{750}. 174° unter teilweiser Zers.; D^{18}_4. 0,9617; scheidet schon nach mehrstündigem Stehen Krystalle eines Piperazinderivates(?) ab. — Pikrat. Gelbe Kryställchen; F. 139,5° (korr.); wl. in k. W.; wird von sd. W. zers. — Bitartrat. Dünne Prismen aus wenig W.; beim Kochen mit W. tritt teilweise Spaltung in die optischaktiven Komponenten ein; als Maximum der Drehung wurde in 20%iger Salzsäure $[\alpha]_D = +11{,}46°$ beobachtet. — Die *α-Aminobenzoyl-i-valeriansäure*, $C_{12}H_{15}O_3N$, wurde mittels Benzoylchlorid u. Na-Dicarbonat nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2454; C. **99**. II. 764) bereitet und von beigemengter Benzoësäure durch Fällen der äther. Lsg. mit PAe. befreit; Blättchen; F. 132,5° (korr.); sll. in Ä., A.; swl. in W.; fast unl. in Lg. — *Phenylisocyanat-α-amino-i-valeriansäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, entsteht durch Lösen der S. + 1 Mol. KOH in 40 Tln. W. und langsames Zutropfen von $^5/_4$ Mol.-Gew. Phenylisocyanat zu der auf 0° abgekühlten Fl.; Blättchen aus ca. 130 Tln. h. W.; F. 163,5° (korr.) unter Zers.; sll. in h. A.; swl. in Ä. — Geht durch Lösen in 25 Tln. kons. Salzsäure und Ein-

dampfen der Fl. auf die Hälfte in *α-Isopropyl-γ-phenylhydantoin* (I.) über; Nadeln; F. 124—125° (korr.); zwl. in h. A.; ll. in A., Ä.

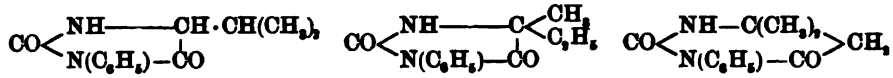
II. *α*-Amino-*n*-valeriansäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. Die von LIPP (LIEBIG's Ann. **211**. 359) aus *n*-Butyraldehyd synthetisierte S. stellt man, seitdem die *n*-Valeriansäure käuflich ist, am besten aus *α-Brom-n-valeriansäure*, $C_5H_9O_2Br$ (farblose Fl.; Kp_{16}. 67°) und Ammoniak her. Ausbeute: 60—62% der Theorie. Blättchen aus W., die, im geschlossenen Kapillarrohr rasch erhitzt, gegen 291,5° (korr.) unter Zers. schm.; l. in 9,3 Tln. W. von 15°. — *Äthylester*, $C_7H_{15}O_2N$. Kp_{11}. 68,5°; D^{15}_4. 0,9447. — Pikrat. Krystalle aus W.; F. 115,6° (korr.). — *α-Benzoylamino-n-valeriansäure*, $C_{12}H_{15}O_3N$. Bei der Darst. aus der Säure mittels Benzoylchlorid + Na-Dicarbonat betrug die Ausbeute nur 60% der Theorie; sie wurde jedoch fast quantitativ, als der Ester benzoyliert u. das ölige Prod. mit verd. Kalilauge gekocht wurde. F. 152,5° (korr.). — *Phenylisocyanat-α-amino-n-valeriansäure*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$. Blättchen aus W.; F. 119° (korr.) unter Zers.; sll. in Ä., Chlf., Aceton; wl. in h. W.; fast unl. in Lg. — Wird von sd. Salzsäure zum *α-n-Propyl-γ-phenylhydantoin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, anhydrisiert; Krystalle aus Ä.; F. 102° (korr.).

III. *α*-Aminomethyläthylessigsäure, $(CH_3)(C_2H_5)C(NH_2) \cdot COOH$. Darst. 72 g *Methyläthylketon* werden mit 40 ccm wasserfreier Blausäure im Rohr 24 Stdn. auf 80° erwärmt, der geringe Überschuſs an CHN wird durch Abdampfen im Vakuum bei 20° entfernt u. das hinterbleibende ölige *Cyanhydrin* mit 200 ccm fünffach normaler, absolutalkoh. NH_3-Lsg. unter Kühlung vermischt. Nach dreitägigem Stehen wird das Gemisch 5 Stdn. auf 45° erwärmt und dann das so gewonnene *α-Aminomethyläthylacetonitril* unter starker Kühlung in das gleiche Volum konz. Salzsäure eingetragen. Nach 24-stündigem Stehen wird mit HCl-Gas gesättigt, nach einem Tage letztere Operation wiederholt, schlieſslich mit dem doppelten Volumen W. verd., zur Trockne verdampft, der Rückstand in 2 l W. gelöst, durch 10—15-stündiges Erwärmen mit Bleioxyd von NH_3 und Chlor befreit, mit H_2S das Blei ausgefällt und eingedampft. Ausbeute: 60% der Theorie. Aus konz. wss. Lsg. wird die S. durch A. als lockeres Pulver (u. Mkr.: kleine Prismen) gefällt, das gegen 300° sublimiert und im geschlossenen Kapillarrohr bei 307,5° (korr.) schm.; l. in 2,57 Tln. W. von 20°, in 15 Tln. sd. A. und in 170 Tln. A. von 15°. Die wss. Lsg. schmeckt süſser als die des Glykokolls; die S. ist — besonders in A. — weit löslicher als die vorher beschriebenen Isomeren. — Cu-Salz, $(C_5H_{10}O_2N)_2Cu + 3H_2O$. Blaues Pulver aus A. + Ä.; beim Verdunsten der wss. oder alkoh. Lsg.: Blättchen; wird bei 110° wasserfrei; ll. in W., A. — *Äthylester*, $C_7H_{15}O_2N$. Kp_{20}. 65—66°. — Pikrat. Blättchen aus W., F. 115—116°. — *α-Benzoylaminomethyläthylessigsäure*, $C_{12}H_{15}O_3N$. Wird aus der freien S. nur zu 20—30%, aus dem Ester zu 95% der Theorie erhalten. Krystalle aus W.; F. 198—199° (korr.); l. in ca. 300 Tln. sd. W.; wl. in Ä.; zll. in h. A. — *Phenylisocyanat-α-aminomethyläthylessigsäure*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$. Krystalle aus W.; F. 179—180° (korr.) unter Zers. — *α-Methyl-α-äthyl-γ-phenylhydantoin* (II.). Nadeln aus verd. A.; F. 118° (korr.).

IV. *β*-Amino-*i*-valeriansäure, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Die von HEINTZ (LIEBIG's Ann. **198**. 51) durch Oxydation von Diacetonamin mittels Chromsäure bereitete S. wird leichter durch Anlagerung von Ammoniak an *Dimethylakrylsäure* erhalten, welche bequem durch längeres Erhitzen von *α*-Brom-*i*-valeriansäureester mit Diäthylanilin darstellbar ist. 50 g Dimethylakrylsäure werden mit 500 g wss. Ammoniak (D. 0,892) 18 Stdn. auf 150° erhitzt; die hellbraune Fl. wird durch Kochen mit Baryt von Ammoniak befreit, der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt, die Lsg. mit Tierkohle entfärbt, verdampft, der Rückstand in h. A. gel. u. mit Ä. gefällt. Ausbeute: 92% der Theorie. Die wasserfreie S. schm. bei 217° (korr.). — *Äthylester*, $C_7H_{15}O_2N$. Kp_{22}. 75°; Kp_{760}. 170°; D^{20}_4. 0,8165. — Chlorhydrat, F. 75°; sehr hygroskopisch. — *β-Benzoylamino-i-valeriansäure*, $C_{12}H_{15}O_3N$. Schiefe Blättchen aus W.; F. 141,5°; l.

in ca. 70 Tln. sd. W.; sl. in Ä.; kl. in Lg. — *Phenylisocyanat-β-amino-i-valeriansäure*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$. Nadeln aus W.; F. 137° (korr.); l. in 80 Tln. sd. W.; swl. in k. W., Ä.; ll. in A., starker Salzsäure. — Anhydrisiert sich bei 10 Minuten langem

I. II. III.



Kochen mit konz. Salzsäure zum *1-Phenyl-4-dimethylhydrouraxil* (III.); Nadeln aus A.; F. 237° (korr.) unter Zers.; swl. in W., Ä.; ll. in h. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 400—10. 8/2. [13/1.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

W. H. Perkin sen., *Die magnetische Drehung einiger polyhydrischen Alkohole, Hexosen und Saccharobiosen.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 348.) Die molekulare magnetische Drehung der untersuchten Substanzen giebt folgende Tabelle:

	Molekulare magnetische Drehung		Molekulare magnetische Drehung
Erythrit	5,230	Galaktose	6,887
Mannit	7 351	Rohrzucker	12,586
Glucose	6,723	Maltose	12,690
Fruktose	6,729	Laktose	12,714

Die erhaltenen Werte zeigen, daſs in optisch aktiven Verbb. Verschiedenheit der Konfiguration allein die magnetische Drehung nicht zu beeinflussen scheint. — Aus den Unterss. des Vf.'s läſst sich ferner folgern, daſs der Einfluſs der Hydroxylgruppen auf die magnetische Drehung polyhydrischer Alkohole sich mit Anwachsen der Zahl vermindert, bis ca. die Zahl 7 erreicht ist, wo er gleich Null wird. — Galaktose erleidet in Lg. nicht in so hohem Maſse isomere Umlagerung, wie Glucose. (J. Chem. Soc. London **81**. 177—91. Februar.) FAHRENHORST.

H. Pellat, *Die spezifische Drehung des Zuckers und ihre Änderung mit der Temperatur und der Wellenlänge.* An die über diesen Gegenstand (Ann. Chim. Phys. **23**. 289; C. **1901**. II. 442) veröffentlichte und von SCHÖNROCK (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 815) übersetzte Arbeit des Vf.'s hat SCHÖNROCK eine Reihe von kritischen Anmerkungen geknüpft, gegen die Vf. sich nunmehr in längeren Ausführungen wendet. Bezüglich der einzelnen Differenzpunkte muſs auf die Originalabhandlungen verwiesen werden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1902**. 1—3. Januar.) MACH.

Marcel Delépine, *Stickstoffschwefelverbindungen.* I. *Imidodithiokohlensäureester: Bildung, Konstitution und allgemeine Reaktionen.* Die Arbeit behandelt in eingehender Weise den früher (S. 412) bereits mitgeteilten Gegenstand. Nachzutragen ist folgendes: Bei der Oxydation der Imidodithiokohlensäureester mit HNO_3 entsteht keine Spur H_2SO_4, die Rk. verläuft quantitativ nach der Gleichung:

$$RN : C(SR')_2 + 2H_2O + 6O = R \cdot NH_2 + 2R'SO_3H + CO_2,$$

so daſs die dem angewandten Alkyljodid entsprechende Sulfosäure entsteht, das zum Ausgangsmaterial benutzte Amin regeneriert und das von CS_2 herrührende C-Atom zu CO_2 oxydiert wird. — Natrium wirkt auf die alkoh. Lg. der Imidodithiokohlensäureester nach der Gleichung:

$$R \cdot N : C(SCH_3)_2 + 2H_2 + 2Na = 2R \cdot NH \cdot CH_3 + 2NaSCH_3$$

ein. — Silbernitratlsg. wirkt auf die alkoh. Lsg. der Imidodithiokohlensäureester in folgender Weise ein:

$$RN:C(SR')_2 + 2AgNO_3 + H_2O = RNCO + 2AgSR' + 2HNO_3.$$

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 48—57. 5/2.) HESSE.

Marcel Delépine, *Stickstoffschwefelverbindungen.* II. *Darstellung und Eigenschaften der Imidodithiokohlensäureester.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences vergl. Seite 412.) Nachzutragen: *Methylimidodithiokohlensäuremethylester*, D^{11}_4. 1,12831. Jodhydrat, $C_4H_9NS_2 \cdot HJ$, farblose Prismen, F. 142°, ll. in W., swl. in Ä. Saures Sulfat, $C_4H_9NS_2 \cdot H_2SO_4$, farblose Prismen, F. 144°. Pikrat, $C_4H_9NS_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, hexagonale Krystalle, F. 118—122°. Chlormerkurate, $C_4H_9NS_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$, kleine, weifse Prismen, F. 122°, und $C_4H_9NS_2 \cdot HCl \cdot 3HgCl_2$, F. 154°. Jodmerkurat, $C_4H_9NS_2 \cdot HJ \cdot HgJ_2$, goldgelbe Prismen, F. 134—135°, unl. in W. u. Ä. — *Äthylimidodithiokohlensäuremethylester*, $D^{18,5}_4$. 1.0671. Pikrat, Prismen, F. 130°. Chlormerkurate: $C_5H_{11}NS_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$, farblose Nadeln, F. 112—113°, $C_5H_{11}NS_2 \cdot HCl \cdot 3HgCl_2$, F. 114—115°, u. $C_5H_{11}NS_2 \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, F. 88°. Jodmerkurat, $C_5H_{11}NS_2 \cdot HJ \cdot HgJ_2$, gelbe, glänzende Nadeln, F. 134°. — *Methylimidodithiokohlensäureäthylester*, D^{12}_4. 1,0489. Pikrat, $C_6H_{12}NS_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 79—81°. Jodmerkurat, $C_6H_{12}NS_2 \cdot HJ \cdot HgJ_2$, gelbe Krystalle, F. 64°. — *Isopropylimidodithiokohlensäuremethylester*, $D^{16,5}_4$. 1,0451. Pikrat, $C_6H_{12}NS_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 96°. Chlormerkurate: $C_6H_{12}NS_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$, F. 92°, u. $C_6H_{12}NS_2 \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, F. 87—88°. Jodmerkurat, gelbe, glänzende Nadeln, F. 90°. — *Allylimidodithiokohlensäuremethylester*, D^{21}_4. 1,08273. Pikrat, $C_6H_{11}NS_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 72°. Die Chlormerkurate sind ölig. Jodmerkurat, $C_6H_{11}NS_2 \cdot HJ \cdot HgJ_2$, goldgelbe Nadeln, F. 103—104°. — *Äthylimidodithiokohlensäureäthylester*, $D^{18,5}_4$. 1,01248. Pikrat, $C_7H_{15}NS_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 101°. Chlormerkurate flüssig. — *Isobutylimidodithiokohlensäuremethylester*, D^{16}_4. 1,0126. Pikrat, Chlormerkurat u. Jodmerkurat sind ölig. — *Isoamylimidodithiokohlensäuremethylester*, D^{16}_4. 1,008. — *Isoamylimidodithiokohlensäureäthylester*, $C_{10}H_{21}NS_2$, Kp_{77}. 175—180°, D^{18}_4. 0,9648. — *Benzylimidodithiokohlensäuremethylester*, $C_{10}H_{13}NS_2$. Pikrat, $C_{10}H_{13}NS_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 127°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 57—64. 5/2.) HESSE.

W. Falta, *Die Oxydation stickstoffhaltiger Substanzen.* Die Angabe von JOLLES, dafs bei der Oxydation von *Hippursäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2834; C. **1900**. II. 1101) u. von *Asparagin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 386; C. **1901**. I. 679) mit K-Permanganat in saurer Lsg. der Stickstoff dieser Substanzen quantitativ in *Harnstoff* übergeht, hat der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2674; C. **1901**. II. 911) bekanntlich nicht bestätigt gefunden. — Durch die Entgegnung von JOLLES (S. 31) hält FALTA seine Einwendungen nicht für entkräftet, da diese Entgegnung nur nebensächliche Punkte betrifft und auf den wesentlichsten Einwand, dafs nämlich der Harnstoff, selbst wenn er bei der Oxydation entstanden wäre, doch wieder durch die sd. S. zerstört werden würde, nicht eingeht. — Da JOLLES (S. 30) ferner den Einwendungen von SCHULZ (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 363; C. **1901**. II. 856), welcher die von ihm behauptete B. sehr grofser Mengen Harnstoff bei der Oxydation von *Eiweifs* mit $KMnO_4$ in saurer Lsg. nicht bestätigt fand, nur „die jedem Chemiker ganz unfafsbare Behauptung" entgegengestellt hat, dafs die Zers. des aus Harnsäure gebildeten Harnstoffs erst dann beginne, wenn die Oxydation des ganzen Menge Harnsäure gerade vollendet sei, so glaubt der Vf., dafs die von SCHULZ und ihm angestellten Nachprüfungen zur Kennzeichnung der von JOLLES gemachten Angaben ausreichen, und hält die Angelegenheit seinerseits für erledigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 294—96. 8/2. [11/1.] Med.-chem. d. Deutsch. Univ. Prag.) STELZNER.

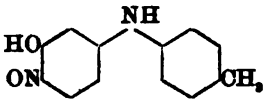
Br. Pawlewski, *Berichtigung.* In seiner letzten Arbeit über die Acetylierung von aromatischen Aminen mit Thioessigsäure (S. 414) hat der Vf. übersehen, dafs

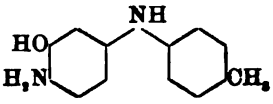
das von ihm als neu beschriebene *p-Acetphenetidin* mit dem *Phenacetin* Hinsberg's (Pharm. Centr.-H. **1887**. 583; Liebig's Ann. **305**. 276; C. **99**. II. 1074) identisch ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 622. 8/2. [25/1.] Lemberg.) Stelzner.

R. Gnehm und **L. Veillon**, *Zur Kenntnis des m-Oxyphenyl-p-tolylamins.* Vff. haben das *m-Oxyphenyl-p-tolylamin* (s. Hatschek und Zega, J. pr. Chem. [2] **33**. 209) genauer studiert. Die Reinigung des technischen Prod. geschah durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf (Ausbeute 70%) oder im Vakuum (Ausbeute 90%). F. 92°. Liefert bei der Sulfonierung direkt einheitliche Sulfosäuren. — *Acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot N(C_6H_4 \cdot OH)C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Oxyphenyltolylamin durch Acetylchlorid u. Pottasche in Bzl. oder durch sd. Essigsäureanhydrid. Ausbeute fast theoretisch. Quadratische Tafeln aus A. F. 213°. In h. A., Essigester, Holzgeist zwl., in Eg. l., fast unl. in Bzl., Ä., PAe. Wird durch SS. schwierig, durch alkoh. Kali leicht verseift. Enthält die Acetylgruppe an der Imidgruppe und ist daher in wss. Alkalien l. — *Acetyl-m-äthoxyphenyl-p-tolylamin*, $C_{17}H_{19}NO_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus m-Äthylphenyl-p-tolylamin durch sd. Acetylchlorid oder aus Acetyloxyphenyl-p-tolylamin durch Jodäthyl und Bariumhydroxyd oder besser durch Natronlauge und Diäthylsulfat. Massive, schön ausgebildete, quadratische Tafeln aus verd. A. F. 61°. In Ä. l. — *m-Äthoxyphenyl-p-tolylamin*, $C_{15}H_{17}ON$. Schwach gelbe Krystallmasse. F. ca. 30°. Im Vakuum destillierbar.

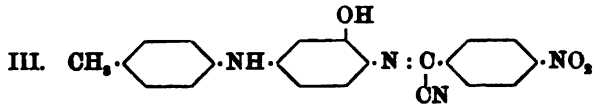
Acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin wird durch konz. Schwefelsäure unter Eliminierung der Acetylgruppe sulfoniert. Mit monohydratischer S. erhält man bei Zusatz von Phosphorpentoxyd *Acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamindisulfosäure*, $C_{15}H_{15}O_8NS_2$. Isoliert als Bariumsalz, $Ba \cdot C_{15}H_{13}O_8NS_2$; weiße Nädelchen aus W. — *Acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamintrisulfosäure*, $C_{15}H_{15}O_{11}NS_3$. B. Durch Oleum von 20% in der Kälte. $Ba_2(C_{15}H_{12}O_{11}NS_3)$; in W. sll., unkrystallinische M. — Auch m-Oxyphenyl-p-tolylamin liefert je nach der Konzentration der Schwefelsäure Mono-, Di- oder Trisulfosäure. — *m-Oxyphenyl-p-tolylaminmonosulfosäure*, $C_{13}H_{13}O_4NS$. B. Durch reine konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Reinigung durch das Kaliumsalz und Zerlegung desselben durch Salzsäure. Weiße, mkr., quadratische Tafeln. In k. W. fast unl., in h. W. wl. Die Lsg. der Alkalisalze giebt mit $Pb(NO_3)_2$ einen voluminösen Nd., mit $BaCl_2$ kryst. Nd., mit $CuSO_4$ grüne Lsg., $HgNO_3$ gelbe Fällung, $FeCl_3$ tief violette Fällung. Salze: $K \cdot C_{13}H_{12}O_4NS$; perlmutterglänzende, dünne Blättchen aus W., in h. W. ll., in k. W. wl. $Na \cdot C_{13}H_{12}O_4NS$; Nädelchen aus W.; in W. zl. $Ba(C_{13}H_{12}O_4NS)_2$; sehr kleine, bräunliche Nädelchen; in h. W. wl. — *m-Oxyphenyl-p-tolylamindisulfosäure*, $C_{13}H_{13}O_7NS_2$. B. Durch Oleum von 9% Anhydrid. Trennung von Monosulfosäure durch k. W., von Trisulfosäure durch Umwandlung in Bariumsalz. Grünliche, undeutliche krystallinische M. In W. ll. Die Lsg. der Alkalisalze giebt mit $HgNO_3$ eine gelbe, mit $FeCl_3$ eine tiefviolette Farbe. Salze: $K_2 \cdot C_{13}H_{11}O_7NS_2$; aus dem Bariumsalz durch Pottasche; weiße, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen aus A. $Na_2C_{13}H_{11}O_7NS_2$; weiße Nädelchen. $Ba \cdot C_{13}H_{11}O_7NS_2 + H_2O$; hellrötlich braune Nädelchen aus Wasser. — *m-Oxyphenyl-p-tolylamintrisulfosäure*, $C_{13}H_{13}O_{10}NS_3$. B. Durch Oleum von 20—25% Anhydrid. Die S. und ihre Salze krystallisieren nicht. $Ba_3(C_{13}H_{10}O_{10}NS_3)_2$. Bräunliches Pulver. In W. ll. — *s-Di-p-tolylrhodamindisulfosäure*, $C_{34}H_{27}O_8N_2S_2$. B. Aus m-Oxyphenyl-p-tolylaminmonosulfosäure und Phtalsäureanhydrid bei 170°. Auch durch Sulfonierung von Di-p-tolylrhodamin durch konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Blaue, undeutliche krystallinische Flocken. In W. fast unl., in A. zl. Färbt tierische Faser blauviolett. Die Alkalisalze sind in W. und A. mit kirschroter Farbe ll. — *Di-p-tolylrhodamin*, $C_{34}H_{27}N_2O_3$. B. Aus m-Oxyphenyl-p-tolylamin, Phtalsäureanhydrid und Chlorzink bei 170°. Blauviolettes Pulver.

Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin, $C_{13}H_{12}O_2N_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus m-Oxyphenyl-p-tolylamin und 1 Mol. Salzsäure in A. bei —5° durch Einrühren einer wss. Lsg. von 1 Mol. Natriumnitrit. Schwach gelbliche, flache Nadeln oder kompakte rhombische Tafeln aus w. A. durch W. F. 127° (vergl. dagegen HATSCHEK und ZEGA, a. a. O.). Zeigt die Nitrosaminrk. — *p-Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_{13}H_{12}O_2N_2$ = I. B. Aus Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin durch alkoh. Salzsäure bei 0°; Abscheidung durch W. Dunkelrote Nadeln aus A. und Bzl.-PAe. F. 162,2°. In A., Chlf., Aceton und w. Bzl. ll., in PAe. fast unl. Ist luftbeständig. In Alkalien ll. Wird durch sd. Natronlauge zu p-Toluidin und Nitrosoresorcin gespalten. Kons. Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe ohne Zers. — *Hydroxyphenylazotoluidin*, $C_{21}H_{20}ON_4$. B. Aus Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin durch Anilin und Anilinsalz auf dem Wasserbade. Hellbraune Nadeln aus Toluol. F. 190°. In Ä. wl. — *p-Amido-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_{13}H_{14}ON_2$ = II. B. Aus Nitroso-m-

I. 

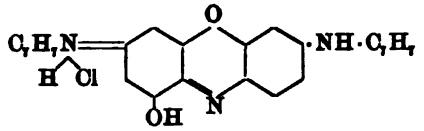
II. 

oxyphenyl-p-tolylamin durch sd. alkoh. Schwefelammonium. Fällung mit W. Silbergraue glänzende Blättchen aus verd. A. F. 149°. Färbt sich an der Luft dunkelblau. In A., Ä., Holzgeist; in Bzl. wl., in PAe. unl. Sulfat u. Chlorhydrat, $C_{13}H_{14}ON_2 \cdot HCl$, bilden dunkle Nadeln, in W. wl. — *p-Tolylamido-m-oxyphenyl-μ-cyanaxomethin-p-nitrophenyl*, $C_{21}H_{16}O_3N_4$ = III. B. Aus Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin und

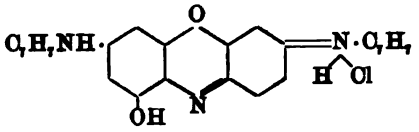
III. 

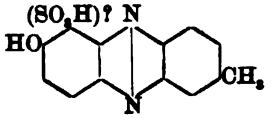
p-Nitrobenzylcyanid durch Soda in sd. A. Zinnoberrote, flache Nädelchen aus Bzl. F. 152°. In A., Ä., Bzl. l., in PAe. wl. In kons. Schwefelsäure tiefgrüne, in alkoh. Kali blauviolett l. Färbt Seide rosa mit schwacher Fluoreszenz.

p-Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin giebt mit Aminen und Phenolen Oxazimfarbstoffe durch Erwärmen der alkoh. Lsg. mit kons. Mineralsäuren. *Oxazimfarbstoff*, $C_{26}H_{21}O_2N_3$ = IV. oder V. B. Aus Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin und m-Oxy-

IV. 

phenyl-p-tolylamin in sd. A. durch kons. Schwefelsäure. Kleine blauschwarze Nadeln aus der alkoh. Lsg. des Sulfats durch wss. Ammoniak. In Bzl. und A. blaustichtig rot, in A. blau, in Eg. blaugrün l.; in W. unl. In kons. Mineralsäuren mit blauer Farbe l. $C_{26}H_{21}O_2N_3 \cdot H_2SO_4$. Dunkelblaues, bronzeglänzendes Pulver.

V. 

VI. 

m-Oxyphenyl-p-tolylnitrosaminsulfosäure, $C_{13}H_{12}O_5N_2S$. B. Aus m-Oxyphenyl-p-tolylaminmonosulfosäure durch Salzsäure u. Natriumnitrit in viel W. bei +1—5°. Gelbliche, stark glänzende, hexagonale Blättchen. Swl. in W. u. A. In w. Alkalien

ll. Die Salzlagg. geben mit $BaCl_2$ eine gelbliche Fällung, mit Bleiacetat einen bräunlichen Nd., mit $FeCl_3$ eine rötlichbraune Färbung. Natrium- u. Kaliumsalz, bräunliche, rhombische Täfelchen aus W.

p-Tolyl-m-oxyphenaxinsulfosäure, $C_{19}H_{10}O_4N_2S$ = VI. B. Aus m-Oxyphenyl-p-tolylnitrosaminsulfosäure bei langem Schütteln mit konz. alkoh. Salzsäure. Fällung durch W. Violettschwarzes Pulver. In W. fast unl., in A. mit weinroter Farbe wl. In Alkalien blauviolett l. Färbt Wolle u. Seide blauviolett. $Ba(C_{19}H_9O_4N_2S)_2$. Blauvioletter Nd.; in W. unl.

m-Oxyphenyl-p-tolylamin liefert, wie die rein aromatisch sekundären Amine, mit Formaldehyd ein Derivat des Benzylalkohols (vgl. KALLE & Co., DRP. 97710; C. **98**. II. 694), das mit weiterem Amin zu einem Diphenylmethanderivat kondensierbar ist. — *p-Tolylamido-m-oxybenzylalkohol*, $C_{14}H_{15}O_2N$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Aus m-Oxyphenyl-p-tolylamin in salzsaurer alkoh. Lsg., beim Eintröpfeln in alkoh. Formaldehydlsg. Zerlegung des zinnoberroten Chlorhydrats mit Ammoniak. Eigelbes, lockeres, amorphes Pulver. Schm. noch nicht bei 300°. In allen gewöhnlichen Mitteln unl.; alkoh. Kali löst mit hellbrauner Farbe. — *Di-p-tolyldiamidodioxydiphenylmethan*, $C_{27}H_{26}O_2N_2$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH)-]_2CH_2$. B. Aus 2 Mol. m-Oxyphenyl-p-tolylamin in salzsaurer, alkoh. Lsg. beim Zugeben von 1 Mol. Formaldehyd und Erwärmen auf 40—50°. Ferner aus p-Tolylamido-m-oxybenzylalkohol durch 1 Mol. m-Oxyphenyl-p-tolylamin beim Erwärmen mit konz. Salzsäure. Zerlegung des Chlorhydrats mit Soda. Hellgraue, amorphe M. F. ca. 118°. Zers. bei der Dest. im Vakuum. In A., Chlf., Ä. ll., in Bzl., CS_2 wl., im W. und PAe. unl. In Alkalien unl. Liefert mit w. konz. Schwefelsäure violette Prodd. Chlorhydrat, $C_{27}H_{26}O_2N_2 \cdot 2HCl$; aus der Bzl.-Lsg. der Base durch Chlorwasserstoff; grünliche amorphe M. F. 213°.

Bei der Bromierung des *m-Oxyphenyl-p-tolylamins* entsteht immer ein Pentabromprod.; wird eine verhältnismäfsig zu geringe Menge Brom angewendet, so bleibt ein Teil der Base unangegriffen. — *Pentabrom-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_{13}H_9ONBr_5$. B. Entsteht glatt bei Einw. von 10 Atomen Brom auf die Base. Weifse, perlmutterglänzende, rhombische Tafeln aus verd. A. F. 203—204°. In den üblichen Mitteln wl. In konz. Schwefelsäure unverändert l. — *Pentanitro-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_{13}H_8O_{11}N_6$. B. Aus m-Oxyphenyl-p-tolylmonosulfosäure durch Salpetersäure (D. 1,4) bei +10—15° unter Abspaltung der Sulfogruppe. Rötlichbraune, hexagonale Säulen aus Eg. F. 230°. In W. und A. swl., in Aceton, Chlf., Eg. und Alkalien ll. In konz. Schwefelsäure gelb l. Explodiert nicht. (J. pr. Chem. [2] **65**. 49—81. 23/1. 1902. [Oktober 1901.] Zürich. Techn.-Chem. Lab. des Polytechnikums.) RASSOW.

J. Mai, *Azofarbstoffe aus Methylphenylglycin*. Der Vf. hat in Gemeinschaft mit R. KAHN und W. HEIMANN eine Reihe von Azofarbstoffen aus *Methylphenylglycin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, dargestellt. Dieselben unterscheiden sich von denjenigen des Dimethylanilins durch gröfsere Wasserlöslichkeit und Seifenechtheit. Da das Methylphenylglycin schon bei längerem Stehen der kalten, salzsauren Lsg. langsam CO_2 abgespaltet, kann es nur zu schnell verlaufenden Rkk. verwandt werden; anderenfalls werden Abkömmlinge des Dimethylanilins erhalten.

Farbstoff aus Methylphenylglycin + Diazobenzolchlorid, $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Das Na-Salz bildet goldschimmernde Krystalle, das Ba-Salz goldrot fluorezierende Krystalle. — *Farbstoffe auf p-Diazobenzolsulfonsäure + Methylphenylglycin*. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{16}O_5N_3SCl$, ist ein dunkelblauer Nd. Die freie Säure bildet braunviolette, in W. ll., in A. wl. Krystalle, Na- und Ba-Salz sind sll. in W. — *Farbstoff aus m-Diazobenzolsulfonsäure + Methylphenylglycin*, $C_{15}H_{15}O_5N_3S$. Braune Krystalle. Das Chlorhydrat wird durch h. W. dissociiert. — *Farbstoff aus p-Diazobenzoësäure + Methylphenylglycin*, $C_{16}H_{15}O_4N_3$. Rotbraune Krystalle aus A.

— Aus *Tetrazodiphenylchlorid* und *Methylphenylglycin* wurde ein braunes Reaktionsprod. erhalten, welches nach der Behandlung mit h. A. die Zus. $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ besafs.

Aus *Phenylglycin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, wurden zum Vergleich folgende Farbstoffe dargestellt: *Farbstoff aus Diazobenzolchlorid*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Goldschimmernde Krystalle, F. 140°. — *Farbstoff aus p-Diazotoluolchlorid*, $C_{15}H_{15}O_2N_3$. Ähnlich dem vorigen. — *Farbstoffe aus p-Diazobenzolsulfonsäure*, $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Krystalle aus h. W. zers., sich oberhalb 250°. Das Na-Salz, $C_{14}H_{12}O_5N_3S \cdot Na$, bildet bronzefarbene Blättchen (aus A.). Das neutrale Salz $C_{14}H_{11}O_5N_3S \cdot Na_2$ ist ziegelrot. — Aus Tetrazodiphenylchlorid wurde ähnlich wie beim Methylphenylglycin ein Farbstoff $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ erhalten.

Durch Einw. von *Chlorkohlensäureestern* auf *Amidoazobenzol* in Bzl.-Lsg. wurden die *Verbb.* $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ und $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 576—82. 8/2. [24/1.] Bern.) PRAGER.

J. Troeger und **F. Hurdelbrink**, *Über in p-Stellung monohalogensubstituierte arylthiosulfonsaure Salze.* *Thiosulfosaure* Salze, die sich vom p-Chlor-, Brom- und Jodbenzol ableiten, wurden aus den entsprechenden Sulfonchloriden durch Kaliumsulfid gewonnen:

$$X \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl + K_2S = X \cdot C_6H_4 \cdot SO_2SK + KCl.$$

Das den Alkalisalzen sich meist beimengende Kaliumchlorid ist durch Krystallisation nur schwer zu entfernen; für die meisten Umsetzungen der thiosulfonsauren Salze schadet es nicht; für die Analyse bedient man sich am besten der wl. Thiosulfonate organischer Basen (vergl. TROEGER und LINDE, Arch. der Pharm. **238**. 4; **239**. 121; C. **1900**. I. 611; **1901**. I. 956). — *p-Jodbenzolsulfonsaures Natrium*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Na$. B. Aus Jodbenzol und rauch. Schwefelsäure bei 100°; Eintragen in Kochsalzlsg. (Als Nebenprod. entsteht *p-Dijodbenzol*, $C_6H_4J_2$; weifse, perlmutterglänzende Blättchen; F. 129°; in W. unl., in Ä. ll.) Das durch Extraktion mit Ä. gereinigte Salz giebt mit Phosphorpentachlorid leicht isolierbares, festes *p-Jodbenzolsulfonchlorid*. — *p-Jodbenzolthiosulfonsäure*, $C_6H_5O_2S_2J = J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SH$. B. Das Kaliumsalz entsteht aus Kaliumsulfid (in 4 Tln. W. gel.) auf Zusatz von p-Jodbenzolsulfonchlorid unter Schütteln u. gelindem Erwärmen, bis die Rk. fast neutral ist. Kaliumsalz; krystallinisch; in W. ll., in A. l. Anilinsalz, $C_6H_7N \cdot C_6H_5O_2S_2J$, weifser, amorpher Nd., in W. wl., F. 138°. Basisches Benzidinsalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot C_6H_5O_2S_2J$; farblose, mkr. Plättchen oder Stäbchen aus W.; F. 204—206°. — *p-Jodbenzolsulfinsäure*, $C_6H_5O_2SJ = J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. B. Aus p-jodbenzolthiosulfonsaurem Kalium durch konz. Salzsäure unter Schwefelabscheidung. Reinigung durch das Natriumsalz. F. 137°. In Ä. und A. ll., in W. wl. $Na \cdot C_6H_4O_2SJ + 4H_2O$; schöne, glänzende, weifse Blättchen aus verd. A.; in W. ll., in Kochsalzlsg. wl.; verwittert an der Luft. — *p-Jodbenzolsulfonjodid*, $C_6H_4O_2SJ_2 = J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot J$. B. Aus p-jodbenzolsulfinsaurem Natrium durch Jodlsg. (vgl. OTTO u. TROEGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 485). Kleine, goldgelbe, schuppige Blättchen aus Eg., F. 95°. Reagiert tautomer, indem es durch Ammoniak in *p-Jodbenzolsulfonamid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$, übergeht, dagegen mit w. Natronlauge *p-jodsulfinsaures Natrium* neben Natriumjodid u. -jodat bildet. — *p-Jodbenzoldisulfoxyd (Jodphenylester der p-Jodbenzolthiosulfosäure)*, $C_{12}H_8 \cdot O_2S_2J_2 = J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4J$. B. Aus p-Jodbenzolsulfinsäure durch W. bei 130° im Rohr, neben p-Jodbenzolsulfonsäure. Weifse Krystallblätter aus Essigester, F. 193°. In A. und Ä. ll., in W. unl.

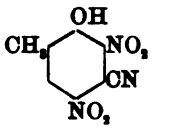
p-Brombenzolthiosulfonsäure, $C_6H_5O_2S_2Br = Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SH$. B. Das Kaliumsalz wird aus p-Brombenzolsulfonchlorid u. Kaliumsulfid gewonnen. Läfst sich nur

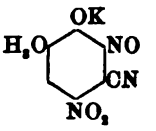
sehr schwierig von Kaliumchlorid trennen. p-Phenylendiaminsalz, $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot (C_6H_5O_3S_2Br)_2$; körnig krystallinisches Pulver, F. 155° unter Zers. Das Anilinsalz ist schwerer zu reinigen. — *p-Chlorbenzolthiosulfonsäure*, $C_6H_5O_2S_2Cl$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SH$. B. Das Natriumsalz, $Na \cdot C_6H_4O_2S_2Cl$, wird gewonnen aus konz. Schwefelnatriumlsg. und p-Chlorbenzolsulfonchlorid, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit w. A. Schöne, glänzende Krystalle. p-Phenylendiaminsalz, $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot (C_6H_5O_2S_2Cl)_2$; gut ausgebildete Nadeln aus W. Das Benzidinsalz ist auch krystallinisch. (J. pr. Chem. [2] **65**. 82—90. 23/1. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) RASSOW.

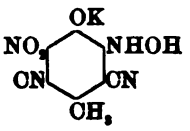
Frédéric Reverdin u. **Pierre Crépieux**, *Über einige Derivate des Toluol-p-sulfochlorids und des o-Nitrotoluol-p-sulfochlorids*. Die Vff. berichtigen eingangs, daſs 1. der in ihrer Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2996; C. **1901**. II. 999) besprochene *Toluol-p-sulfonsäure-p-nitrophenylester* schon von BAMBERGER u. RISING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 240; C. **1901**. I. 624) beschrieben ist; 2. das Di-o-nitrotoluol-p-sulfonmetaphenylendiamid bei 197°, und nicht bei 300° schmilzt. Mit **G. Dörr** wurden dann folgende Verbb. dargestellt:

Ditoluol-p-sulfon-o-phenylendiamid, $[C_6H_4(CH_3) \cdot SO_2HN]_2 \cdot C_6H_4$, entsteht durch Kochen von Toluol-p-sulfochlorid und o-Phenylendiamin in alkoh. Lsg. und nachherigem Wasserzusatz. Nadeln aus verd. A. F. 201—202°. Ll. in verd. A., Eg., Bzl. u. Aceton, wl. in Lg. — *Di-o-nitrotoluol-p-sulfon-o-phenylendiamid*, $[C_6H_3(NO_2) \cdot (CH_3) \cdot SO_2HN]_2 \cdot C_6H_4$, entsteht analog aus o-Nitrotoluol-p-sulfochlorid. Nadeln aus verd. Eg. F. 162—163°. Wl. in Lg., sonst ll. — *Ditoluol-p-sulfon-m-phenylendiamid*, $[C_6H_4(CH_3) \cdot SO_2HN]_2 \cdot C_6H_4$. Man fügt zu einer Lösung von m-Phenylendiamin in Pyridin allmählich eine Lsg. von p-Toluylsulfochlorid in Pyridin, löst in A. u. gieſst in HCl-haltiges W. Durch Lösen in verd. NaOH, Fällen mit HCl und Krystallisieren aus Eg. wird das Prod. gereinigt. Nadeln. F. 172°. Ll. in A. und Eg. in der Hitze; wird durch kalte, konz. H_2SO_4 verseift. — *Di-o-nitrotoluol-p-sulfon-p-phenylendiamid*, $C_{20}H_{18}O_8N_4S_2$, analog den Derivaten des o- u. m-Phenylendiamins. Schwach gelbe Prismen aus wasserhaltigem Aceton, F. oberhalb 250°, sl. in heiſsem Aceton, wl. in A., fast unl. in Bzl. etc. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 314—15. 8/2. [15/1.] Genf.) HÖNIGSBERGER.

W. Borsche u. **U. Locatelli**, *Über Kresylpurpurate*. (II. vorläufige Mitteilung über die Einw. von Cyankalium auf Dinitrophenole.) Die Vff. haben im weiteren Verlaufe ihrer Unterss. über Purpurate, bezw. Kaliummetapurpurat (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2718; C. **1900**. II. 974) dadurch neues experimentelles Material zur Stützung der Auffassung dieser Verb. als *Nitrosonitrooxybenzonitrilkalium*, $C_6H_2 \cdot (NO)(NO_2)(OK)(CN) + 2H_2O$, zu sammeln gesucht, daſs sie den Einfluſs eines 4-Substitutienten im 2,4-Dinitrophenol auf den Verlauf der Rk. zwischen demselben und KCN studierten. Es wurden Verss. mit Dinitro-o- und Dinitro-p-kresol angestellt. Dinitro-o-kresol liefert mit KCN die Verb. $C_8H_4O_4N_3K$, die sich durch Oxydation leicht in das Kaliumsalz eines Dinitrooxytolunitrils, $C_8H_4O_5N_2$, überführen lieſs, welches mit KCN kein Purpurat mehr lieferte. Die Vff. legen der Verb. die Formel I. bei. Für das o-Kresylpurpurat folgt dann aus mancherlei Gründen Formel II. Dinitro-p-kresol liefert wider Erwarten durch Eintritt zweier Cyangruppen eine Verb. der Zus. $C_9H_7O_5N_4K$ und der wahrscheinlichen Formel III. als

I. 

II. 

III. 

Abkömmling des β-Phenylhydroxylamins. Die Konstitution der durch Einw. von salpetriger S. auf diese Verb. entstehenden Nitrosoverb. konnte nicht einwandfrei gedeutet werden; die Zus. ihres Silbersalzes ist $C_9H_8O_9N_5Ag_2$. Aus den Versa. mit Dinitro-p kresol geht hervor, daß bei der Purpuratbildung nicht nur die durch Nitrogruppen di-o-substituierten Kernwasserstoffatome durch Cyan ersetzt werden, sondern anscheinend alle, welche sich in o-Stellung zu einer NO_2-Gruppe befinden.

Experimenteller Teil. I. Dinitro-o-kresol und KCN. *Kalium-o-kresylpurpurat (1-Methyl-4-cyan-3-nitroso-5-nitrophenol-2-kalium?)*, $C_9H_4O_4N_5K$ (II.). Man erhält es leicht beim Vermischen einer alkoh. Lsg. von Dinitro-o-kresol und einer wss. Lsg. von KCN. Dunkelrotes Krystallpulver aus verd. KCN-Lsg. Ll. in W. mit roter Farbe; unl. in A. u. Ä., zers. sich beim Kochen mit W. Mit Metallsalzlsgg. entstehen intensiv gefärbte, leicht zers. krystallinische Ndd. Die bei der Analyse für K gefundenen Zahlen weichen von der Theorie erheblich ab. Die *o-Kresylpurpursäure* selbst ist sehr unbeständig. — *Dinitrooxytolunitril*, $C_9H_5O_5N_3$ (I.), entsteht durch Oxydation des vorerwähnten Kaliumsalzes mit Salpetersäure (1,395). Kanariengelbe Nadeln aus verd. HNO_3 und Tierkohle. F. 148—149°. K-Salz, $C_9H_4O_5N_3K$, entsteht direkt aus dem Purpurat durch HNO_3 oder durch Lösen des Nitrils in K_2CO_3-Lsg. Dunkelgelbe Nadeln aus h. W.; explosiv. Es ist nicht gelungen, durch Einw. von Hypobromit auf o-Kresylpurpurat diese Verb. darzustellen. Acetylverbb. $C_{10}H_7O_6N_3$, gelbliche Blättchen aus Chlf. F. 112,5°. — *Dinitrooxytolunitrilanilin*, $C_{14}H_{12}O_5N_4$, entsteht aus den Komponenten durch gelindes Erwärmen. Gelbe Blättchen aus h. W. F. 156—158°. — *Dinitrooxytolylsäureamid*, $C_9H_7O_6N_3$, entsteht durch Verseifung des Nitrils mit 3%ig. KOH oder durch Erhitzen mit alkoh. HCl auf 100—110°. Gelbe Krystalle aus h. W. F. 231°. Fast unl. in Bzl. Mit Anilin giebt es eine krystallisierte Verb. Durch Einw. von KCN auf das Nitril in alkoh. Lsg. in der Kälte entsteht unter lebhafter Blausäureentw. des K-Salzes; beim Erhitzen entstehen dunkelrote Krystalle, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

II. Dinitro-p-kresol und KCN. Kalium-p-kresylpurpurat, $C_9H_7O_5N_4K$, entsteht analog wie die o-Verb. aus Dinitro-p-kresol u. KCN. Braune Blättchen aus 1%ig. KCN-Lsg. Schwerer l. als die o-Verb., verpufft beim Erhitzen, ohne zu schm. Mit verd. H_2SO_4 giebt die wss. Lsg. einen flockigen, braunen Nd., der in NaOH mit roter Farbe l. ist. Der getrocknete Nd. zers. sich beim Erhitzen unter Entw. von Stickoxyden. Durch Einw. von salpetriger S. ($NaNO_2$ und 10%ig. Essigsäure) entsteht eine Verb., deren Ag-Salz die Zus. $C_9H_8O_9N_5Ag_2$ besitzt; rotgelbe Nädelchen; unl. in den gebräuchlichen Mitteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 569—76. 8/2. [27/1.] Göttingen. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Hähle, *Über Guajakolsulfonsäure.* Das von TIEMAN und KOPPE (1881) beschriebene zweite (sirupöse) *guajakolsulfonsaure* Kalium ist vermutlich das Produkt einer Verunreinigung des Guajakols gewesen. — Die Beschreibung einer Guajakolsulfonsäure im DRP. 109789 paßt eher auf ein Salz, als auf eine frei S. — *Guajakol* wird bei 20—30° durch Schwefelsäuremonohydrat in einigen Stunden sulfoniert. Die Lsg. giebt nach dem Eingießen in W. mit Alkalichloriden Salze der *Guajakolmonosulfonsäure*, $CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3 \cdot H$. Natriumsalz, farblose Blättchen aus verd. A.; in W. ll.; färbt sich mit $FeCl_3$ violett. — Auch Guajakolcarbonat giebt mit Schwefelsäure leicht Sulfonsäuren. Alle diese Sulfonsäuren sind (wie die der Kreosotester) therapeutisch unwirksam. (J. pr. Chem. [2] **65**. 95—96. 23/1. [Januar.] Radebeul.) RASSOW.

H. Cousin, *Wirkung der Salpetersäure auf das Trichlor- und Tribromveratrol.* Früheren Arbeiten des Vf.'s (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 967; **131**. 53 u. 901; C. **1900**. I. 189; II. 374; **1901**. I. 110) zufolge entstehen bei der Einw. von HNO_3 auf Tetrachlor- u. Tetrabromveratrol tetrasubstituierte o-Chinone, und bei der Einw.

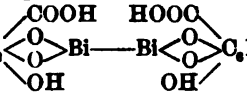
von HNO_3 auf trisubstituierte Guajakole N-freie, zur Klasse der Chinone gehörende Diphenylderivate. Ganz anders verläuft die Einw. von HNO_3 auf Trichlor- u. Tribromveratrol. Beim Zusammenreiben von 10 g Trichlor-, bezw. 20 g Tribromveratrol mit 50 g rauchender HNO_3 entsteht *Mononitrotrichlorveratrol*, $C_9H_8O_4NCl_3$ = $C_6Cl_3(NO_2)(OCH_3)_2$, lange, weiße, prismatische Nadeln, F. 94—96°, unl. in W., ll. in absolutem A., Ä., Bzl. und Chlf., wl. in 90%ig. A., bezw. *Mononitrotribromveratrol*, $C_9H_8O_4NBr_3$ = $C_6Br_3(NO_2)(OCH_3)_2$, kaum gelblich gefärbte, lange Nadeln, F. 115 bis 116°, unl. in W., ll. in Ä. u. h. A., wl. in k. A., Bzl. u. Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 290—91. [3/2.*].) DÜSTERBEHN.

Heinrich Biltz u. Thankmar Arnd, *Über die Einwirkung von Semicarbazid auf Benzil.* Nach den Angaben von POSNER und FACKELMANN (S. 191) reagieren Benzil und Semicarbazid bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen molekularer Mengen beider Verbindungen auf 60° entsteht α-Benzilmonosemicarbazon vom F. 164—165° und bei Anwendung eines Überschusses an Semicarbazid u. längerem Kochen ein isomeres β-Benzilmonosemicarbazon vom F. 221°. Diesen Resultaten treten Vff. entgegen. Es gelang ihnen, aus Benzil und Semicarbazidchlorhydrat bei Zimmertemperatur das Monosemicarbazon in fast theoretischer Ausbeute zu erhalten. Die von POSNER u. FACKELMANN als β-Benzilmonosemicarbazon beschriebene Verb. ist nicht isomer mit dem letzteren, sondern ist das von THIELE u. STANGE beschriebene 1,2-Diphenyloxytriazin, das aus dem Monosemicarbazon durch längeres Kochen der alkoh. Lsg. leicht entsteht. Nebenbei bildet sich bei der ersterwähnten Rk. stets noch Benzildisemicarbazon.

Benzilmonosemicarbazon, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zu einer Lsg. von 2 g Benzil u. 1 g Kaliumacetat in 45 g A. setzt man eine solche von 1 g Semicarbazidchlorhydrat in 8 g W., fügt W. u. A. hinzu bis zur Klärung u. läßt einige Tage stehen. Achteckige Tafeln aus A., F. 174—175° (sämtliche FF. wurden mit kurzem Thermometer bestimmt), aber unscharf u. mit der Art des Erhitzens wechselnd infolge von Zers. Sll. in Eg., ll. in Chlf., A. und Essigester, wl. in Bzl., swl. in Ä. und Lg. Es löst sich in schwach erwärmter konz. HCl langsam, dann tritt plötzlich Spaltung ein unter Abscheidung von Benzil. Bei mehrstündigem Kochen der alkoh. Lsg. des Semicarbazons entsteht *1,2-Diphenyloxytriazin*, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : N \cdot CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot C : N \cdot NH \end{matrix}$, fast farblose Krystalle, F. 224—225°, ll. in Chlf., l. in A. und Eg., wl. in Bzl., Lg., Ä. L. in konz. Säuren mit tiefgelber Farbe. — *Benzildisemicarbazon*, $C_{16}H_{16}O_2N_6$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$, entsteht bei achtstündigem Kochen einer Lsg. von 8 g Benzil, 8 g Semicarbazidchlorhydrat und 8 g Kaliumacetat in 175 g A. + 30 g W. neben 1,2-Diphenyloxytriazin, welches aus der Mischung durch Auskochen mit A. entfernt wird. Dünne Krystallblättchen aus viel A. oder aus Pyridin, zers. sich bei 243—244°, ll. in Eg., wl. in A., swl. in Chlf., Bzl., Lg., l. in k. konz. HCl; beim Aufkochen der Lsg. scheidet sich Benzil ab.

Die Unters. soll fortgesetzt und besonders die Einw. von Semicarbazid auf Derivate des Benzils und ähnliche α-Diketone, wie auf Benzoin u. nahestehende Verbb. studiert werden. (Ber. Dtsch. chem Ges. **35**. 344—47. 8/2. [11/1.] Kiel. Univ.-Lab.) FAHRENHORST.

Paul Thibault, *Über krystallinisches Wismutsalicylat und -gallat.* Über den ersten Teil dieser Arbeit ist bereits früher (C. **1901**. II. 413. 848) berichtet worden. Neu sind folgende Mitteilungen über *Wismutgallat*: Kryst. Gallussäure wird in der Kälte in Ggw. von wenig W. mit Wismutoxydhydrat (vgl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 155; C. **1901**. II. 165. 608) verrührt. Nach 24 Stdn. ist kryst. Wismutgallat,

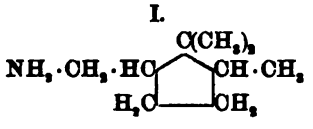
$C_7H_7O_7Bi$, entstanden. Bei Anwendung des wasserfreien Oxyds findet keine Rk. statt. Das Wismutgallat ist ll. in Alkalilsgg. und Alkalicarbonatlsgg. Mit KOH wurde ein Salz von der Zus. $C_7H_7O_7BiK_2 + 2H_2O$ erhalten. In anbetracht dieser Rk. betrachtet Vf. das Wismutgallat nicht als ein wirkliches Salz, sondern nimmt für dasselbe die Formel  $+ 4H_2O$ an. (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 268—84. Februar.) HESSE.

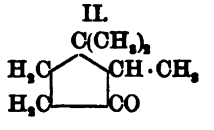
Robert Kahn, *Über Derivate der 3-Nitrophtalsäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Das *3-Nitrophtalsäureanhydrid*, $C_8H_3O_5N$, entsteht in reinem Zustande und quantitativer Ausbeute, wenn die Anhydrisierung der 3-Nitrophtalsäure unterhalb 218° bewerkstelligt wird. Das *3-Nitrophtalimid*, $C_8H_4O_4N_2$, durch Einw. von NH_3 auf das geschmolzene Anhydrid erhalten, krystallisiert aus A. in blafsgelben, bei 216° schm. Nadeln. Bei der Einw. von unterbromigsaurem Kalium auf das Imid bilden sich entgegen der Angabe von SEIDEL (s. S. 313) beide möglichen Nitroanthranilsäuren, $C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(NO_2)$ (1,2,3 und 1,2,6). Die *1,2,6-Säure* krystallisiert aus W. in süfsschmeckenden Nadeln, die gegen 180° unter Zers. schm. Die *1,2,3-Säure* bildet Spiefse von indifferentem Geschmack und dem F. 203°. Die von SEIDEL erhaltene Substanz war ein Gemisch beider Säuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 471—72. 8/2. [4/1.] Münster. Chem. Inst. d. Akad.) PRAGER.

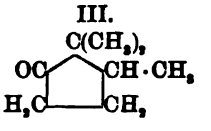
Martin Onslow Forster und **Frances M. G. Micklethwait**, *Studien in der Camphanreihe. Teil VI. Stereoisomere Halogenderivate des α-Benzoylcamphers.* (J. Chem. Soc. London **81**. 160—67. Februar. London. South Kensington S.W. Royal College of Science. — C. **1902**. I. 352.) FAHRENHORST.

E. E. Blaise und **G. Blanc**, *Wanderung der Methylgruppe im Camphermolekül.* Der eine der Vff hat dargelegt (vgl. BLANC, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 73; C. **1901**. I. 395), dafs die Umlagerungen der α-Verbb. der Campherreihe in die β-Verbb. durch Wanderung einer Methylgruppe sich erklären lassen, so z. B. bei der Umlagerung der α-campholytischen S. in die β-campholytische S. (Isolauronolsäure). Diese Umlagerung ist manchmal umkehrbar, z. B. geht obige β-S. in die α-S. bei Einw. von konz. HBr wieder über, d. h. die Methylgruppe nimmt ihre erste Stellung wieder ein. Diese Rk. ist also mit der Pinakolumlagerung vergleichbar. Zum weiteren Nachweis dieser Rk. haben Vff. das Amid der Dihydro-α-campholensäure nach der HOFMANN'schen Rk. mit Kaliumhypobromit in das *α-Dihydrocampholenamin*, $C_9H_{19}N$ = Formel I., verwandelt. Die Base ist eine farblose Fl., von unangenehmerem Geruch als die β-Base, Kp. 190°, $[\alpha]_D = +32{,}48°$. Pikrat, gelbe Blättchen, F. 227° unter Zers. — Oxamid, $C_9H_{18}NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_{18}$, lange Nadeln, F. 147—148°. — Chloroplatinat, $(C_9H_{19}N)_2PtCl_6H_2$, wl. in W. und A. — Harnstoff, $C_9H_{18}NH \cdot CO \cdot NH_2$, feine Nadeln, F. 107—108°. — Um einen genauen Vergleich mit dem entsprechenden Dihydro-β-campholamin zu ermöglichen, hätte diese inaktive Base in ihre aktiven Komponenten gespalten werden müssen, was nicht gelang. Infolgedessen haben Vff. folgenden Beweis ausgeführt:

Das Trimethylcyklopentanon von NOYES (Amer. Chem. J. **22**. 256 u. **23**. 128) hat die Formel II. Durch Bromieren von Dihydrocampholensäure erhielten Vff.

I. 

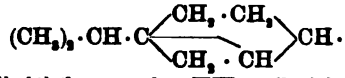
II. 

III. 

nun einen gebromten Ester, welcher mit alkoh. KOH behandelt eine ungesättigte S. $C_8H_{14}:CH\cdot COOH$ ergab. Das durch Oxydation dieser S. mit $KMnO_4$ erhaltene Keton $C_8H_{14}O$ muſs, wenn die Dihydrocampholensäure von MAHLA und TIEMANN der α-Reihe angehört, die Formel III. haben. Das entstandene Keton muſs also verschieden sein von dem Trimethylcyklopentanon von NOYES. Dieses ist der Fall.

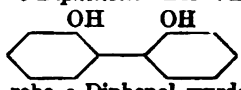
Der beim Bromieren der α-Dihydrocampholensäure entstehende bromierte Ester, $C_8H_{15}\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Kp_{12}. 135—140°, giebt, mit alkoh. KOH gekocht, die *ungesättigte Säure* $C_8H_{14}:CH\cdot CO_2H$, Blättchen, F. 70°, Kp_{12}. 155°. Werden 10 g dieser S. in KOH gel. u. ohne Abkühlung mit 5%iger $KMnO_4$-Lsg. behandelt, so bemerkt man bald einen Pfefferminzgeruch. Das mit Wasserdampf abdestillierte Keton, *4,5,5-Trimethylcyklopentanon* (III.) ist eine farblose, pfefferminz- und campherartig riechende Fl., Kp. 164—165°. — *4,5,5-Trimethylcyklopentanonoxim*, $C_8H_{14}:NOH$, Blättchen, F. 107—108°, l. in A. u. PAe. — Semicarbazon, F. 188°, swl. in k. A. — *Benzyliden-4,5,5-trimethylcyklopentanon*, $C_8H_{12}O:CH\cdot C_6H_5$, Prismen, F. 34°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 71—76. 5/2.) HESSE.

H. Seyler, *Über einen neuen Bestandteil im deutschen Salbeiöl.* Bei der Dest. gröſserer Mengen dieses Öles wurde aus den bis 155° sd. Vorläufen (1—2%) ein neuer augenscheinlich gesättigter KW-stoff, $C_{10}H_{18}$, *Salven* genannt, isoliert. Kp. 142—145°, D^{20}. 0,800, $[n]_D$ = 1,4438, optische Drehung +1° 40′, Molekularrefraktion 45,9. Mit Permanganat wird Salven fast quantitativ zu Salvenketosäure oxydiert, deren *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}O_2\cdot CON_3H_3$, bei 204° schm. Die Säure ist vielleicht identisch mit β-Tanacetoketosäure, Semicarbazon, F. 202° (α-Tanacetoketosäuresemicarbazon, F. 198,5°). Das Salven hat wahrscheinlich die Konstitution:



Im spanischen Salbeiöl konnte der KW-stoff nicht aufgefunden werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 550—52. 8/2. [25/1.].) V. SODEN.

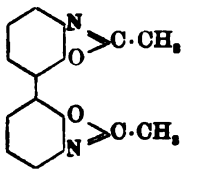
Georges Darzens, *Über Ylang-Ylangöl.* In diesem Öl, in welchem der p-Kresolmethyläther bereits nachgewiesen worden ist, fand Vf. das p-Kresol in einer anderen, durch Erhitzen mit wss. KOH auf 100° unter Druck zerlegbaren Form auf. Da durch Schütteln des Öles in der Kälte p-Kresol nicht erhalten werden konnte und da in den Verseifungslaugen Essigsäure aufgefunden wurde, nimmt Vf. an, daſs *Acetyl-p-kresol* im Ylangöl enthalten ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **37**. 83—85. 5/2. Chem. Lab. v. L. T. PIVER & Co.) HESSE.

Otto Diels und **Arthur Bibergeil**, *Zur Kenntnis des o-Diphenols.* Die Vff. haben eine Reihe neuer Derivate des *2,2′-Dioxydiphenyls*,  , dargestellt. Das aus Fluoren durch Kalischmelze gewonnene rohe o-Diphenol wurde durch Dest. gereinigt. Es bildet weiſse, bei 109° (korr.) schm. Krystalle, deren Geruch an Indol erinnert. Kp_{755}. 325—326° (korr.). Lösl. in ca. 120 Tln. sd. PAe., in anderen organischen Mitteln ll. Von sd. W. wird es ziemlich reichlich gel.; beim Erkalten krystallisiert ein bei 71—73° schm. Hydrat, welches leicht in die wasserfreie Verb. übergeht; $FeCl_3$ erzeugt in der kalten wss. Lsg. eine violette Färbung. — *o-Diphenoldimethyläther*, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$, aus Diphenolkalium und CH_3J bei 100° erhalten, zeigte den F. 154—155° und Kp_{766}. 307—308° (korr.) und erwies sich als identisch mit der von JANNASCH und KÖLITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1745) aus o-Jodanisol und Natrium erhaltenen Verb. — *o-Diphenoläthylenäther*, $C_{12}H_8O_2:C_2H_4$. B. Aus Diphenolkalium u. Äthylenbromid bei 140—150°. Nadeln aus A., F. 98° (korr.); wl. in kaltem A. — *o-Diphenoldicarbanilsäureester*, $[C_6H_4\cdot$

$O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$. B. Aus Diphenol und Phenylcyanat in Bzl. Nadeln aus A.; F. 144—145° (korr.); swl. in PAe.

Dibrom-o-diphenol, $C_{12}H_8O_2Br_2$, aus 2 g Diphenol und 3,5 g Brom in Chlf. dargestellt, schm. bei 188—189° (korr.) u. ist in A., Ä., Eg. ll., etwas schwerer in Chlf. Beim Erhitzen von 2 g Diphenol mit 7 g Brom in Eg. entsteht *Tetrabrom-o-diphenol*, $C_{12}H_6O_2Br_4$, welches bei 204—205° schm. und außer in PAe. ll. ist. — Beim Einleiten von Chlor in eine eiskalte Lsg. von Diphenol in Eg. entsteht *Tetrachlor-o-diphenol*, $C_{12}H_8O_2Cl_4$; dasselbe krystallisiert aus Bzl. in Nadeln vom F. 178° und verhält sich Lösungsmitteln gegenüber wie die Bromverb.

Beim Nitrieren von o-Diphenol in Eisessiglsg. unter Kühlung entstehen zwei isomere Dinitroverbb., welche durch ihre Löslichkeit in k. A. unterschieden sind. — *3,3'-Dinitro-2,2'-dioxydiphenyl*, $C_{12}H_8O_6N_2$, krystallisiert aus A. in gelbbraunen Nadeln vom F. 189—190°; unl. in W., swl. in A. und Ä., ll. in Bzl., Eg. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in A. entsteht *3,3'Diamino-2,2'-dioxydiphenyl*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$. Die freie Base, durch Zerlegen des Chlorhydrats mittels Natriumsulfitlsg. gewonnen, bildet Nadeln, die sich gegen 190° bräunen und bei 227° unter Zers. schm. Das *Tetraacetylderivat*, $C_{12}H_6(NH \cdot C_2H_3O)_2(O \cdot C_2H_3O)_2$ (F. 242°) liefert bei der trockenen Dest. *Bi-μ-methylbenzoxazol*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (s. nebenstehende Formel), Krystalle vom F. 150°, ll. in Benzol, Alkohol. — *5,5'-Dinitro-2,2'-dioxydiphenyl*, $C_{12}H_8O_6N_2$. Gelbbraune Nadeln. Schwärzt sich bei 210° und zers. sich bei höherer Temperatur völlig. Swl. in h. W., PAe., ll. in A., Ä., Eg. — *5,5'-Diamino-2,2'-dioxydiphenyl*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$. Nadeln; F. 246°; wl. in organischen Mitteln; das Chlorhydrat ist in W. ll., in konz. Salzsäure wl. — *3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dioxydiphenyl*, $C_{12}H_6O_{10}N_4$, entsteht durch Nitrierung bei Wasserbadtemperatur. Gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 248—249°; wl. in A. u. Ä. — *3,3',5,5'-Tetraamino-2,2'-dioxydiphenyl*, $C_{12}H_{14}O_2N_4$, zers. sich an der Luft schnell unter Schwarzfärbung.



2,2'-Dioxydiphenyl-5,5'-disulfonsäure, $C_{12}H_{10}O_8S_2$, entsteht beim Erhitzen von 10 g Diphenol mit 20 ccm konz. Schwefelsäure auf 50—60°. Die freie S. bildet harte, zerfließliche Krystalle, deren wss. Lsg. mit $FeCl_3$ eine dunkelviolette Färbung giebt; bei der Einw. verd. Salpetersäure entsteht 5,5'-Dinitrodiphenol. — Durch Sulfurierung bei 150° geht das Diphenol in eine *3,3',5,5'-Tetrasulfonsäure*, $C_{12}H_{10}O_{14}S_4$, über, welche durch Salpetersäure in die oben erwähnte Tetranitroverb. übergeführt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 302—13. 8/2. [7/1.] Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

F. Kehrmann, *Zwei Berichtigungen*. Die von KEHRMANN u. WENTZEL (S. 44) für das *Triphenylmethyl* bevorzugte chinoide Formel $(C_6H_5)_2C:C<\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}>C$ ist nicht von NORRIS u. SANDERS, sondern von GOMBERG zuerst vorgeschlagen worden. — Unter den von BÖRNSTEIN (S. 252) aufgeführten Fällen sterischer Hinderung gewisser chemischer Rkk. ist das Citat: NIETZKI u. KEHRMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 613, zu streichen; die erste diesbezügliche Beobachtung rührt von KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3315) her. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 622. 8/2. [25/1.] Genf.) STELZNER.

Richard Möhlau und **M. Heinze**, *Synthese arylierter Leukauramine*. Substituierte Leukauramine entstehen durch Einw. aromatischer primärer Amine auf *Tetramethyldiaminobenzhydrol*:

$$Ar \cdot NH_2 + HO \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 = Ar \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 + H_2O.$$

Die Rk. vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei Wasser-

badtemperatur. Aliphatische Amine verhalten sich dem Hydrol gegenüber indifferent. Von Säureamiden konnte nur der *Harnstoff* mit dem Hydrol in Rk. gebracht werden. Statt des Hydrols kann auch das gewöhnliche Leukauramin $NH_2 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ zu der Synthese verwendet werden; die Rk. verläuft dann unter Austritt von NH_3 an Stelle von H_2O.

Das Tetramethyldiaminobenzhydrol verliert beim Trocknen im Dampfschrank seine völlige Ätherlöslichkeit durch Bildung des *Anhydrids* $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot CH \cdot O \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Bei einstündigem Erhitzen auf 105° ist der Übergang in das Anhydrid vollständig. Das Anhydrid krystallisiert aus Chlf. + A. in farblosen Prismen vom F. 195°; es ist in Chlf. und Bzl. ll., swl. in A., Ä., Lg. Durch Mineralsäuren und durch Essigsäure wird es beim Erwärmen in das Hydrol zurückverwandelt.

Phenylleukauramin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Prismen, F. 154°, ll. in Bzl., Chlf., swl. in A., Ä. Durch verd. SS. erfolgt Spaltung in Hydrol und Anilin. — *o-Tolylleukauramin*, $C_{24}H_{29}N_3$. Prismen aus Chlf. + A., F. 133°; ll. in Bzl., Chlf., Aceton, wl. in A., Ä. — *p-Tolylleukauramin*, $C_{24}H_{29}N_3$. Prismen, F. 150°. — *m-Xylylleukauramin*, $C_{25}H_{31}N_3$. Prismen aus Chlf. + A., F. 147°. — *Anilidoleukauramin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. B. Aus Phenylhydrazin u. Hydrol oder aus Phenylhydrazin und Leukauramin. Gelbliche Prismen, F. 116°, sll. in sd. A., unl. in Ä. — *α-Naphtylleukauramin*, $C_{27}H_{29}N_3$. Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 182°. — *β-Naphtylleukauramin*, $C_{27}H_{29}N_3$. Prismen, F. 191°. — *o-Nitrophenylleukauramin*, $C_{23}H_{26}O_2N_4$. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 164°. — *m-Nitrophenylleukauramin*, $C_{23}H_{26}O_2N_4$. Gelbe Prismen, F. 152°. — *p-Nitrophenylleukauramin*, $C_{23}H_{26}O_2N_4$. Gelbe Prismen, F. 186°. — *p-Äthoxyphenylleukauramin*, $C_{26}H_{31}ON_3$. Prismen F. 159—160°.

Phenylen-p-dileukauramin, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. B. Aus dem Hydrol und p-Phenylendiamin. Prismen, F. 225°. — *Phenylen-m-dileukauramin*, $C_{40}H_{48}N_6$, F. 247—248°, ll. in Chlf., sonst wl. — *o-Amino-p-tolylleukauramin*, $(CH_3)^4(NH_2)^3C_6H_2 \cdot NH^1 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Prismen aus Lg., F. 165°. — *m-Amino-p-tolylleukauramin*, $C_{24}H_{30}N_4$. Prismen aus Bzl. + Lg., F. 209°, unl. in Ä., Lg., sonst zl. — *Diphenylen-p-dileukauramin*, $C_{46}H_{52}N_6$. B. Aus dem Hydrol und Benzidin. Prismen, F. 242—243°, ll. in Chlf., sonst wl. — *o-Ditolylen-p-dileukauramin*, $C_{48}H_{56}N_6$. Prismen aus Chlf. + A., F. 229—230°, swl. in A., Ä., Aceton, l. in Bzl., Chlf. — *Dianisylen-p-dileukauramin*, $C_{48}H_{56}O_2N_6$. B. Aus dem Hydrol und Dianisidin. Prismen aus Chlf., F. 259—260°, swl. in A., Ä., Aceton, Bzl.; l. in Chlf.

Benzol-o-carbonsäureleukauramin, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. B. Aus dem Hydrol und o-Aminobenzoësäure. Prismen aus Chlf., F. 173°; ll. in Bzl., Chlf., Aceton, wl. in A., Ä. — *Benzol-p-carbonsäureleukauramin*, $C_{24}H_{27}O_2N_3$. Prismen aus Chlf., F. 192—193°.

Carbonyldileukauramin, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. B. Aus dem Hydrol und Harnstoff. Prismen aus Chlf. + Ä, F. 250—251°; ll. in Chlf.; wl. in A., Ä., Bzl., Aceton. (Ber. Dtsch. chem Ges. **35**. 358—75. 8/2. [14/1.] Dresden. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Richard Möhlau, M. Heinze u. R. Zimmermann, *Über einige neue Reaktionen der Leukauramine.* Wenn *Leukauramin* bis zum Aufhören der NH_3-Entw. auf seine Schmelztemperatur erhitzt wird, so geht es fast quantitativ in *Tetramethyldiaminodiphenylmethylimid*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, über.

Beim Erhitzen molekularer Mengen von Leukauramin u. Schwefel auf 140° entsteht *Tetramethyldiaminothiobenzophenon* (F. 202°). Dagegen erzeugt Schwefelwasserstoff, in die alkoh. Lsg. von Leukauramin geleitet, *Tetramethyldiaminodiphenylmethyl-*

sulfid, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]CH \cdot S \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (rhombische Tafeln, F. 172°, ll. in Chlf., Bzl., swl. in A., Ä.). In gleichem Sinne wirkt Einfachschwefelammonium auf Leukauramine ein. Bei der Einw. von Mehrfachschwefelammonium auf arylierte Leukauramine wurde *Tetramethyldiaminodiphenylmethyldisulfid*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot S \cdot S \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (Prismen, F. 207°, l. in Chlf., Bzl.), als Spaltungsprodukt erhalten.

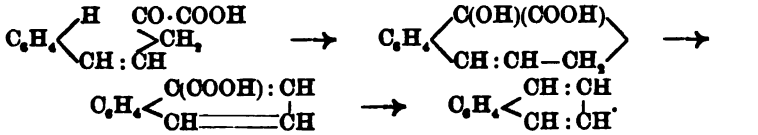
Beim Lösen von Leukauramin in CS_2 bildet sich das *Leukauraminsalz der Tetramethyldiaminodiphenylmethyldithiocarbaminsäure*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot NH_2 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (F. 167°), welches bei zwölfstündigem Erhitzen mit A. in den *Ester* $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CS \cdot S \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (F. 168°, unl. in Ä., A.) übergeht. — Wird Leukauramin in alkoh. Lsg. mit CS_2 unter Druck erhitzt, so bildet sich das oben erwähnte Sulfid (F. 172°).

Beim Erhitzen von Phenylleukauramin mit dem achtfachen Gewicht CS_2 auf 110° wurde Phenylsenföl und das oben erwähnte Disulfid (F. 207°) erhalten.

Tetramethyldiaminothiobenzhydrol, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot SH$, wird in krystallin. Zustande erhalten durch Lösen von 3 g Hydrol in 20 g A., Zugeben von 10 g Lg., Ansäuern mit 1 ccm Essigsäure von 10% und Einleiten von H_2S. Es scheiden sich weiße Nadeln vom F. 82° aus. Das Thiohydrol ist sl. in A., Ä., all. in Chlf. Beim Kochen mit verd. Salzsäure findet reichliche H_2S-Abspaltung statt; kons. Salzsäure wirkt nur minimal zersetzend. Beim Kochen mit A. wird das Thiohydrol in das Sulfid verwandelt. Löst man das Thiohydrol in alkoh. Kalilauge und giebt alkoh. Jodlsg. hinzu, so wird das Disulfid (F. 207°) gebildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 375—83. 8/2. [14/1.] Dresden. Techn. Hochschule.) PRAGER.

John Theodore Hewitt und **Samuel James Manson Auld**, *Die Beziehung zwischen der Orientierung der Substituenten und der Konstitution des Benzolazo-α-naphtols.* (J. Chem. Soc. London **81**. 171—77. Februar. East London Technical College. — C. **1902**. I. 353.) FAHRENHORST.

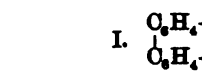
E. Erlenmeyer jr. u. **J. Kunlin**, *Über eine Synthese der α-Naphtoësäure und des Naphtalins.* Wie ERLENMEYER (LIEBIG's Ann. **271**. 37; **307**. 70; C. **99**. II. 294) gezeigt hat, läßt sich die *Hippursäure* mit Aldehyden zu SS. vom Typus $R \cdot CH : C(COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ kondensieren, welche von SS. oder Alkalien in Benzamid und α-Ketonsäuren gespalten werden. Als diese Rk. auf den *Zimmtaldehyd* übertragen wurde, entstand ein gelbes Anhydrid, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C<\begin{matrix}N : C \cdot C_6H_5\\ CO \cdot O\end{matrix}$, das bei der Aufspaltung mit Natronlauge die gelbliche *Cinnamylidenhippursäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, ergab. Letztere wird von Alkalien nur sehr schwer angegriffen; bei der Abspaltung von Benzamid (bezw. Benzoësäure + Ammoniak) lagert sich die primär entstandene α-Ketonsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$, in die mit der Cinnamylameisensäure CLAISEN's homologe Säure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$ um, welche weiterhin unter B. von *Phenylacetaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$, zerfällt. — Auch Salzsäure greift die Cinnamylidenhippursäure nur schwer an; nach 18stündigem Erhitzen auf 110—120° war ein Teil der S. noch unverändert, während der Rest in *α-Naphtoësäure* und *Naphtalin* übergegangen war:

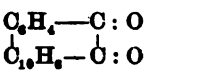


Das Prod. hinterließ bei der Behandlung mit Soda das Naphtalin; das aus der

Sodalsg. durch SS. gefällte Gemisch gab an sd. W. Benzoësäure und Naphtoësäure ab; aus der stark verd., h., wss. Lsg. schied sich beim Erkalten fast reine α-Naphtoësäure ab, aus welcher beim Erhitzen auf dem Wasserbade die anhaftenden geringen Mengen Benzoësäure fortsublimierten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 384—86. 8/2. [16/1.] Chem. Inst. von ERLENMEYER u. KREUTZ. Straßburg i. E.) STELZNER.

F. Kehrmann und **M. Mattisson**, *Über ein Nitrat des Phenanthrenchinons.* Die Eisessiglsg. des *Phenanthrenchinons*, $C_{14}H_8O_2$, färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure schön rot. Mischt man das gepulverte Chinon mit so viel farbloser Salpetersäure der D. 1,4, daß ein dünner Brei entsteht, und erwärmt bis zur Lsg., so scheiden sich beim Abkühlen glänzende Prismen von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$ ab, die aus starker Salpetersäure umkrystallisierbar sind, aber von W. sofort zerlegt werden. Das Salz ist das *Mononitrat* (I.). — Die Farbenrkk. des Phenanthrenchinons deuten darauf hin, daß dieses Chinon zwei Reihen von Salzen bildet. Die mit konz. H_2SO_4 entstehende gelblichgrüne Lsg. enthält offenbar das Disulfat; aus der mit wenig W. verd. gelbroten Fl. läßt sich das zll. Monosulfat in roten Nadeln erhalten; durch viel W. werden die Salze unter Ausfällung von freiem Chinon hydrolysiert. — Auch das *Chrysochinon* (II.) vermag zwei Reihen von Salzen zu bilden; in der violett-

I. 

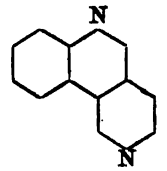
II. 

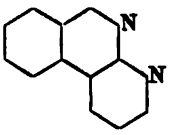
stichig blauen Lsg. in konz. Schwefelsäure ist das Disulfat anzunehmen; auf Zusatz von wenig W. wird diese Lsg. schokoladenbraun und erstarrt bei genügender Konzentration zu einem Brei dunkelbrauner Nädelchen des Monosulfats; durch viel W. werden die Salze unter Abscheidung von hellsiegelrotem freiem Chinon zerlegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 343—44. 8/2. [10/1.] Chem. Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

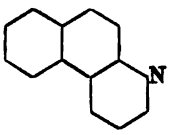
Richard Willstätter u. **Friedrich Ettlinger**, *Über eine Bildung des Pyrrolidinringes.* Das durch Einw. von Methylamin auf α·δ-Dibrompropylmalonester, $Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(COOC_2H_5)_2$, als Hauptprod. der Rk. entstehende *N-Methyl-β-methylamino-α-piperidon-β-carbonsäuremethylamid* (WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1160; C. **1900**. I. 1156) liefert bei der Verseifung mit Barytwasser unter Abspaltung von 1 Mol. CH_3NH_2 N-Methyl-β-methylamino-α-piperidon (l. c.), bei der Verseifung mit Salzsäure dagegen, wie Vff. fanden, unter Abspaltung von 2 Mol. CH_3NH_2 glatt das Chlorhydrat der *Hygrinsäure (N-Methylpyrrolidin-α-carbonsäure).* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 620—22. 8/2. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

K. Miniat, *Über das Monooxybenzalbromindanon.* Versetzt man eine w. alkoh. Lsg. von molekularen Mengen Salicylaldehyd und Bromindanon mit doppelt soviel NaOH, als Aldehyd angewandt wurde, so entsteht *o-Oxybenzal-2-bromindanon*, glänzende, gelbe Nadeln, zers. bei 220°. — Na-Salz, rote Krystalle. — *o-Acetoxybenzal-2-bromindanon* (im Original steht Methoxybromindanon, was augenscheinlich ein Druckfehler ist, d. Ref.), durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat erhalten, farblose Nadeln, F. 142°. — *m-Oxybenzal-2-bromindanon*, in analoger Weise wie die o-Verb. erhalten, lange, glänzende Nadeln (aus A.), F. 239°. — *m-Acetoxybenzal-2-bromindanon* (im Original steht: Acetoxy-2-bromindanon), F. 173—174°, wl. in A. — p-Oxybenzaldehyd verbindet sich mit dem 2-Bromindanon schwieriger, als die Isomeren. Leichter wird die Kondensation durch Kochen mit HCl bewirkt. Das *p-Oxybenzal-2-bromindanon* krystallisiert in hellgelben Nadeln, F. 252°. — *p-Acetoxybenzal-2-bromindanon*, farblose Nadeln, F. 226—227°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 77—79. 5/2.) HESSE.

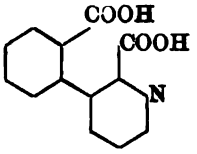
W. Marckwald und **H. Dettmar**, *Über das Isochino-β-pyridin.* Durch Übertragung der SKRAUP'schen Chinolin- und der DOEBNER-v. MILLER'schen Chinaldinsynthese auf das γ-Aminochinolin hat MARCKWALD (LIEBIG's Ann. **279**. 1) Derivate des Kernes I. erhalten, die er früher als *Chinochinolin-*, neuerdings aber, der Nomenklatur WILLGERODT's (Chem.-Ztg. **24**. 311. 437; C. **1900**. I. 1028; II. 112) folgend, als *Chinopyridinabkömmlinge* bezeichnet. — Zu dem mit I. isomeren Isochino-β-pyridin (II.) sind die Vff. auf folgendem Wege gelangt: Durch Oxydation des *β-Naphtochinolins* (III.), für welches das in A. unl., in W. ll. Sulfat, $C_{13}H_9N \cdot H_2SO_4$

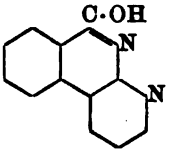
I. 

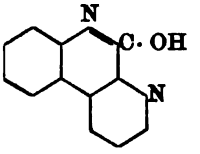
II. 

III. 

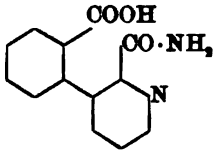
(hellgelbe Nadeln aus A. + Schwefelsäure; F. 90°) charakteristisch ist, erhielten sie die *3-Phenylpyridin-Bz-2 Py-2-dicarbonsäure* (IV.), welche bei 196—197° schmilzt, während SKRAUP und COBENZL (Monatshefte f. Chemie **4**. 436) 207° angeben. — Das *Anhydrid*, $C_{13}H_7O_2N$, dieser S. wurde mittels Essigsäureanhydrid bereitet; Krystalle aus Bzl.; F. 183°; ll. in Chlf.; wl. in k. Bzl., Aceton, Ä. — Bei der Einw. von wss. Ammoniak auf das Anhydrid entsteht, neben zurückgebildeter Dicarbonsäure, das *Monamid*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, welches — im Gegensatz zur Dicarbonsäure — aus der ammoniakal. Lsg. durch Essigsäure fällbar ist; in h. W. ll. Krystalle; in SS. und Alkalien unter Salzbildung l. — Pikrat, $C_{13}H_{10}O_3N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus W.; F. 174—175°. — Dichromat, $C_{13}H_{10}O_3N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Gelbe, wl. Kryställchen. — Ag-Salz, $C_{13}H_9O_3N_2Ag$. Weiße Kryställchen. — Von alkal. Bromlsg. wird das Monamid in eine Oxybase, $C_{12}H_8ON_2$, übergeführt; da diese von $KMnO_4$ in stark alkal. Lsg. zu Phtalsäure und nicht zu Chinolinsäure (Pyridin-α-β-dicarbonsäure) oxydiert wird, so muß sie das *6-Oxyisochino-β-pyridin* (V.) u. nicht etwa das isomere *5-Oxychinopyridin* (VI.) sein. Hieraus folgt ferner, daß das Monamid Formel VII. und

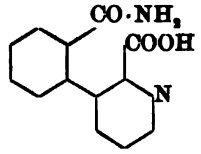
IV. 

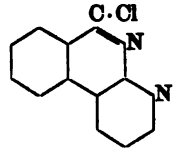
V. 

VI. 

nicht die isomere Formel VIII. besitzt. — Das 6-Oxyisochino-β-pyridin scheidet sich aus der Reaktionsflüssigkeit in verfilzten Nadeln ab; schm. bei 274—276°; unzers. sublimierbar; swl. in sd. W.; wl. in organischen Solvenzien; fällt aus den Lsgg. in verd. Mineralsäuren oder Laugen beim Erkalten wieder aus. — Pikrat, $C_{12}H_8ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kryställchen; schmelzen gegen 260° unter Zersetzung. — Pt-Salz, $(C_{12}H_8ON_2)_2H_2PtCl_6$. Gelbe, bei 300° noch nicht schm. Krystalle; wird von W. zerlegt. — Erhitzt man 10 Tle. 6-Oxyisochino-β-pyridin mit 12 Tln. PCl_5 und 20 Tln. $POCl_3$ 4—5 Stdn. auf 180°, gießt die Lsg. in W. und übersättigt mit Ammoniak, so fällt das *6-Chlorisochino-β-pyridin* (IX.) als gelbes Krystallpulver aus. Gelb-

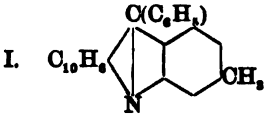
VII. 

VIII. 

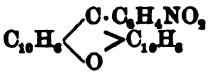
IX. 

braune Nadeln aus Toluol; F. 182—183°; ll. in A.; wl. in Aceton, Bzl.; kl. in Lg. — Pikrat, $C_{12}H_7N_2Cl \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kryställchen; zers. sich gegen 240°; wl. — Versa., die Chlorverb. mit Zinkstaub + Eg. oder mit HJ der D. 1,7 zu reduzieren, lieferten fast ausschließlich die Oxybase zurück; bei 5—6 stünd. Erhitzen mit kons. HJ + P auf 150—160° bildete sich jedoch das *Isochino-β-pyridin* (II.); Krystalle aus A.; F. 113—114°; sd. unzers. oberhalb 360°; ll. in Ä., h. A., Bzl. — Chlorhydrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl + 2H_2O$. Gelbliche Nadeln, die bei 99° schmelzen, bei längerem Erwärmen auf 90° wasserfrei werden, sich braungelb färben und sich dann bei 207° verflüssigen; ll. in W., A., kons. Salzsäure; wl. in verd. Salzsäure; die sehr verd. wässerige Lsg. fluoresziert stark; das wasserfreie Salz zeigt die Erscheinung der Phototropie; d. h. die braungelbe Substanz nimmt bei intensiver Belichtung eine grüne Farbe an, die im Dunkeln wieder verschwindet (MARCKWALD, Z. physik. Ch. **30**. 140; C. **99**. II. 953). — Pikrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kryställchen; F. 213°; wl. — Dichromat, $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$. Bräunlicher, krystallinischer Nd.; zers. sich gegen 170°, ohne zu schmelzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 296—302. 8/2. [7/1.] II. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) STELZNER.

F. Ullmann, M. A. Racovitza und **Melanie Rozenbrand**, *Über Phenylnaphtakridinderivate.* (VI. Mitteilung über Akridine.) Während ULLMANN und NAEF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 905 u. 916; C. **1900**. I. 979 u. 980) die Kondensationsprodd. aus Formaldehyd und p-Toluidin, resp. m-Toluylendiamin mittels β-Naphtol in Akridinderivate überführten, haben die Vff. jetzt aus Benzaldehyd, p-Toluidin, resp. m-Toluylendiamin und β-Naphtol das 2′-Methyl-9-phenyl-1,2-naphtakridin (I.) und 2′-Methyl-3′-amino-9-phenyl-1,2-hydronaphtakridin dargestellt. Aus p-Nitro-

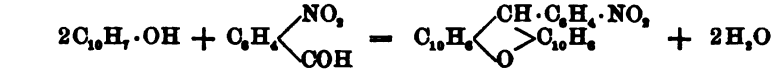


I.



II.

benzaldehyd, p-Toluidin u. β-Naphtol entsteht dagegen nur wenig von der Akridinverb., sondern vorwiegend p-Nitrobenzal-β-dinaphtyloxyd (II.). Das aus 1 Mol.



Benzaldehyd und 2 Mol. m-Toluylendiamin entstehende Tetraaminoditolylphenylmethan ist ebenfalls leicht in die Phenylnaphtakridinverb. überführbar. Methylacetaminophenylnaphtakridin ist durch Methylsulfat rasch und quantitativ alkylierbar; die dadurch erhaltenen Akridiniumsalze werden in wss. Lsg. durch kohlensaure Alkalien nicht, wohl aber durch wss. oder alkoh. NH_3 in die freie Base verwandelt, welche ihrerseits sich rasch in die Carbinolbase umwandelt.

Experimenteller Teil. *2′-Methyl-9-phenyl-1,2-naphtakridin* (I.), $C_{24}H_{17}N$, wird erhalten durch Eintragen von β-Naphtol in Benzyliden-p-toluidin bei 110° und Erhöhen der Temperatur auf 250°. Die Schmelze wird in Ä. gelöst, aus dem sich das Akridin abscheidet. Schwach gelbe Blättchen, F. 213°; ll. in Bzl., wl. in Lg. Die alkoh. Lsg. fluoresziert blau, färbt sich auf Zusatz von HCl gelb u. fluoresziert dann grün. L. in Eg. und kons. H_2SO_4 mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz; aus ersterem fällt durch viel W. die Base unverändert aus. Chlorhydrat, $C_{24}H_{18}NCl$, aus der verd. essigsauren Lsg. der Base durch HCl. Gelbe Krystallnadeln, ll. in A. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Chloroplatinat, $(C_{24}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, gelber Nd. — Durch Einw. von β-Naphtol auf p-Nitrobenzyliden-p-toluidin bei 195—200° u. wiederholtes Auskochen der Schmelze erhält man neben geringen Mengen der Akridinverb. *p-Nitrobenzal-β-dinaphtyloxyd* (II.), $C_{37}H_{17}O_3N$, sternförmig gruppierte Nadeln

aus Nitrobenzol, F. 314°. Wl. in A. u. Eg.; zl. in heißem Nitrobenzol; l. in kons. H_2SO_4 mit rötlicher Farbe und grüner Fluoreszenz. Identisch mit dem Prod. von ZENONI (Gaz. chim. ital. **23**. [2] 218).

2'-Methyl-3'-amino-9'-phenyl-1,2-hydronaphtakridin, $C_{24}H_{20}N_2$, erhält man am glattesten von allen bisher dargestellten Akridinverbb. durch Erwärmen von Benzaldehyd und m-Toluylendiamin auf 110° und Zusatz von β-Naphtol zu dem Kondensationsprod. unter Steigerung der Temperatur auf 200—205°. Durch Auskochen mit A. erhält man die Leukobase. Krystalle aus sd. Anilin, F. 271° (unscharf); l. in Bzl., Anilin und sd. Aceton, fast unl. in A. und Ä. Durch Oxydation mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. und Zers. des gebildeten HCl-Salzes erhält man das *2'-Methyl-3'-amino-9'-phenyl-1,2-naphtakridin*, $C_{24}H_{18}N_2$, citronengelbe Nadeln aus Anilin, F. 276°; wl. in A. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, durch HCl wird die Farbe orange unter Verstärkung der Fluoreszenz. Dieselbe Base erhält man durch Umsetzung von β-Naphtol mit Tetraaminoditolylphenylmethan bei 190° u. Oxydation der entstehenden Leukoverb. Chlorhydrat, $C_{24}H_{19}N_2Cl$, rubinrote Krystalle, wl. in W., leichter in h. verd. Essigsäure u. A. mit orangegelber Farbe u. grüner Fluoreszenz. — Acetylverb., $C_{26}H_{22}N_2O$, schwach gelbe Nadeln aus sd. A., F. 265°. Unl. in W. u. Lg. Die alkoh. Lsg. fluoresziert blau, die benzolische blauviolett.

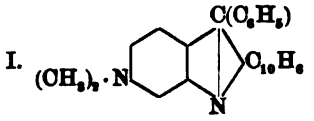
Die Acetylverb., in Nitrobenzol gelöst, geht durch Einw. von Dimethylsulfat bei 150° und Umsetzung des gebildeten Sulfats mit NaCl über in das *2',10-Dimethyl-3'-acetamino-9-phenyl-1,2-naphtakridiniumchlorid*, orangegelbe Krystalle, l. in h. W. und A. mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz; wird in wss. Lsg. durch Na- oder NH_4-Carbonatlsg. nicht zers., wohl aber durch NH_3. Platindoppelsalz, $(C_{27}H_{23}ON_2)_2PtCl_6$, gelber Nd.; unl. in W. und A. Bichromat, $(C_{27}H_{23}ON_2)_2Cr_2O_7$, rotes Pulver. — Durch wss. oder alkoh. NH_3 geht das Chlorid über in das *2',9-Dimethyl-3'-acetamino-9-phenyl-1,2-naphtakridol*, $C_{27}H_{24}N_2O_2$, rosa gefärbte Blättchen aus Xylol, F. 210° unter Zers., ll. in Anilin und Nitrobenzol, unl. in A. und Ä. Die gelb gefärbte Lsg. in Xylol oder Toluol wird beim Erhitzen violettrot, beim Erkalten tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf. L. in Eg. mit gelber Farbe.

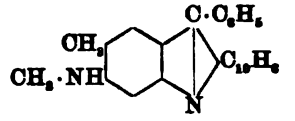
Durch Kochen des salzsauren Methylacetaminophenylnaphtakridiniums mit kons. HCl erhält man das *2',10-Dimethyl-3'-amino-9-phenyl-1,2-naphtakridiniumchlorid*, $C_{25}H_{21}N_2Cl$, rote Nadeln, ll. in sd. W. mit orangeroter Farbe. — Das Nitrat entsteht durch direkte Methylierung des Methylaminophenylnaphtakridins, in Nitrobenzol gel. mit Dimethylsulfat und KNO_3, mit denselben Eigenschaften wie das Chlorid. Platindoppelsalz, $(C_{25}H_{21}N_2)_2PtCl_6$, dunkelrotes Krystallpulver, unl. in W. und A. — Bichromat, $(C_{25}H_{21}N_2)_2 \cdot Cr_2O_7$, dunkelrotes Pulver. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 316—25. 8/2. [9/1.] Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

F. Ullmann, M. Rozenbrand, B. Mühlhauser u. E. Grether, *Über 3'-Alkylamino-9-phenyl-1,2-naphtakridine*. Die Darst. der in der Überschrift genannten Basen aus Benzaldehyd, β-Naphtol und alkylierten m-Diaminen verläuft ziemlich glatt. Die unter den als Ausgangsmaterial dienenden, noch nicht bekannten Basen wurden aus den entsprechenden alkylierten o-Toluidinen durch Nitrierung und darauffolgende Reduktion mit $SnCl_2$ dargestellt. Nur das 2-Benzyl-m-toluylendiamin wurde aus 4-Nitrotoluidin durch Benzylierung und darauffolgende Reduktion gewonnen.

3'-Dimethylamino-9-phenyl-1,2-hydronaphtakridin, $C_{25}H_{22}N_2$, erhält man, indem man in ein Gemisch von m-Aminodimethylanilin und Benzaldehyd bei 100—110° β-Naphtol einträgt und noch auf 170—180° erhitzt. Durch Auskochen der Schmelze mit Ä. hinterbleibt die fast reine Leukobase. Schwach gefärbtes Krystallpulver aus Bzl. F. ca. 230°. Wl. in A. und Ä. Durch Oxydation in salzsaurer alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ und Zers. der ziegelroten Krystalle des Chlorhydrats mit NH_3 erhält man das *3'-Dimethylamino-9-phenyl-1,2-naphtakridin* (I.), $C_{25}H_{20}N_2$; orangegelbe Nadeln

aus Bzl. F. 216°. Lösl. in A. mit orangegelber Farbe und grüner, in Benzol mit gelber Farbe u. blaugrüner Fluoreszenz. Lösl. in Eg. mit roter, in dünner Schicht blaurot scheinender Farbe und grüner Fluoreszenz. Chlorhydrat, $C_{26}H_{21}N_2Cl$, ziegelrote Krystalle aus verd. Eg. Lösl. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Ver-

I. 

II. 

dünnen mit wenig W. in orange umschlägt u. mit viel W. bläulichrot wird. Durch sd. W. erfolgt teilweise Dissociierung; färbt tannierte Baumwolle in blaustichigen roten Tönen. — Dichromat, $(C_{26}H_{20}N_2)_2Cr_2O_7$, rotes Pulver. — *3'-Äthylamino-9'-phenyl-1,2-naphtakridin*, $C_{26}H_{20}N_2$, entsteht in analoger Weise wie die vorhergehende Verb. aus m-Äthylaminoanilin, jedoch nicht sehr glatt. Gelbbraune Krystalldrusen aus Bzl., F. 220—221°. — *2'-Methyl-3'-methylamino-9-phenyl-1,2-naphtakridin*, $C_{26}H_{20}N_2$ (II.). Man läßt in bekannter Weise Benzaldehyd, 2-Methyl-m-toluylendiamin und β-Naphtol bei 200° aufeinander einwirken. Durch Auskochen der Schmelze mit A. bleibt ein Rückstand, die Leukoverb., $C_{26}H_{22}N_2$; Krystallpulver aus Bzl., F. 247°, welches in essigsaurer Lsg. durch $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. in die obengenannte Base übergeführt wird. Gelbe Blättchen aus Bzl., F. 270°; ll. in A. mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz. Chlorhydrat, $C_{26}H_{21}N_2Cl$, orangerote Nadeln, aus verd. Eg., färbt in orangen Tönen.

2'-Methyl-3'-äthylamino-9-phenyl-1,2-naphtakridin, $C_{28}H_{24}N_2$, das zu dessen Darst. nötige *2-Äthyl-m-toluylendiamin*, wurde durch Nitrieren von Äthyl-o-toluidin mit Salpeter-Schwefelsäure u. Reduktion des mit $NaNO_2$ u. Alkali gewonnenen Nitroäthyltoluidins mit $SnCl_2$ erhalten. Dasselbe wird dann mit Benzaldehyd u. Naphtol in bekannter Weise kombiniert. Temperatur 200—230°. Man erhält zunächst wieder die Leukoverb., $C_{28}H_{24}N_2$, F. 227° (schwach gelb gefärbtes Krystallpulver), die durch $FeCl_3$-Lsg. in die Farbbase verwandelt wird. Gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 258°; wl. in k. A. und Bzl. mit gelber Farbe und grüner, bezw. blaugrüner Fluoreszenz; bildet ein wl. Sulfat; l. in Eg., swl. in Ä. Chlorhydrat, $C_{28}H_{23}N_2Cl$, rote Nadeln aus einem Gemisch von verd. Eg. u. A.; swl. in W.; wird durch sd. W. dissociiert. L. in Eg. und A. mit oranger, bezw. gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Nitrat, $C_{28}H_{23}O_3N_3$, hellrote Krystallblättchen aus verd. Eg. Weniger l. als das Chlorhydrat; giebt dieselben Farbenerscheinungen. — *2'-Methyl-3'-dimethylamino-9-phenyl-1,2-naphtakridin*, $C_{28}H_{24}N_2$. Das zu den Verss. nötige *Dimethyl-m-toluylendiamin*, $C_9H_{14}N_2$, wurde durch Reduktion des nach Gnehm und Blumer (Liebig's Ann. **304**. 109; C. **99**. I. 390) dargestellten 4-Nitrodimethyltoluidins mit $SnCl_2$ und HCl erhalten. Öl; Kp_{750}. 257—259°; färbt sich an der Luft rasch braun. Es wurde mit Benzaldehyd und β-Naphtol bei 220° kombiniert, wobei zunächst wieder die Leukoverb., $C_{28}H_{24}N_2$ (Krystallkörner aus Bzl., F. 238°), erhalten wird. Diese wird in bekannter Weise in die Farbbase verwandelt. Sie bildet orangegelbe Nadeln aus Bzl. und Lg. oder h. A.; zeigt die bekannten Farbenerscheinungen. — Chlorhydrat, $C_{28}H_{23}N_2Cl$, granatrote Nadeln. Die Lösungsfarbe in Eg., A. ist orangerot, Fluoreszenz grün. Nitrat, $C_{28}H_{23}O_3N_3$. Scharlachrote Blättchen. Unl. in k. W.

2'-Methyl-3'-diäthylamino-9-phenyl-1,2-naphtakridin, $C_{30}H_{28}N_2$. Die Vff. stellten zunächst zu ihren Verss. das *4-Nitrodiäthyl-o-toluidin*, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, durch Nitrieren von Diäthyltoluidin mit Salpeter-Schwefelsäure dar. Rötliches Öl, $Kp_{737,5}$. 295—297° unter schwacher Zers. Aus ihm erhält man durch Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl *2-Diäthyl-m-toluylendiamin*, $C_{11}H_{18}N_2$. Hellgelbes Öl, Kp_{750}. 265—266°; färbt sich dunkelbraun. Durch Kombination mit Benzaldehyd und β-Naphtol bei 150—180° entsteht zunächst wieder die Leukoverb, $C_{28}H_{26}N_2$. Krystallpulver aus Bzl. u. Lg.,

F. 186°; l. in A. und Ä. zum Unterschied von den vorherbesprochenen Leukoverbb. Durch Oxydation mit $FeCl_3$ liefert es die Farbbase; gelbe Nadeln aus Bzl. und Lg.; ll. in A. und Eg. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, ebenso in kons. H_2SO_4. — Bromhydrat, $C_{27}H_{27}N_2Br$, entsteht durch Oxydation der Leukobase mit Br; es bildet bordeauxrote Blättchen aus A. und wenig W. Lösungsfarbe rot, bis orangerot, Fluoreszenz grün.

2'-Methyl-3'-benzylamino-9-phenyl-1,2-naphtakridin, $C_{31}H_{24}N_2$. Das zu ihren Versuchen nötige 2-Benzyl-m-tolylendiamin stellten die Vff. durch Einw. von Benzylchlorid auf 4-Nitrotoluidin und darauffolgende Reduktion dar. Das 4-Nitrotoluidin wurde im wesentlichen nach den Angaben von NÖLTING und COLLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 268) erhalten; dabei gelang es den Vff., durch geeignete Verdünnung mit W. die langwierige Neutralisation der sauren Lsg. zu umgehen. Aus dem Nitrotoluidin erhielten sie durch Einw. von Benzylchlorid in Nitrobenzollösung in einer 50 Min. dauernden Rk. *4-Nitro-2-benzyltoluidin*, $C_6H_3(CH_3)(NH\cdot C_7H_7)\cdot NO_2$, gelbe Nadeln aus sd. A., F. 124°. — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl geht dasselbe in essigsaurer Lsg. dann in das gewünschte *2-Benzyl-m-tolylendiamin*, $C_{14}H_{16}N_2$, über; seidenglänzende Nadeln aus verd. A., F. 81°. — Es wurde in üblicher Weise mit Benzaldehyd und β-Naphtol bei 180° in *2'Methyl-3'-benzylamino-9-phenyl-1,2-naphtakridin*, $C_{31}H_{24}N_2$, übergeführt; hellgelbe Krystallnadeln aus Toluol, F. 302°; l. in Bzl. u. Toluol, Eg., Anilin, swl. in A. mit den bekannten Farbenerscheinungen; l. in kons. H_2SO_4, beim Verdünnen der Lsg. mit W. scheidet sich das gelbe Sulfat aus. Chlorhydrat, $C_{31}H_{25}N_2Cl$, rote, prismatische Krystalle oder Nädelchen aus A., besitzt außerordentliche Krystallisationsneigung. Giebt die bekannten Farbenrkk. Bromhydrat, $C_{31}H_{25}N_2Br$, durch Oxydation der rohen Leukobase in CCl_4 mit Br in CCl_4, dunkelrote Krystalle aus A.; sonst analog dem Chlorid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 326—40. 8/2. [9/1.] Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

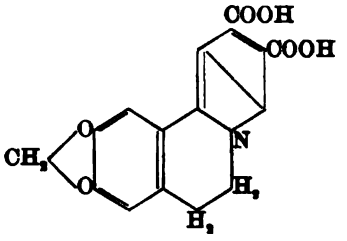
O. Hesse, *Zur Kenntnis des Ecgonins*. *Ecgonin* bildet als Carbonsäure leicht einen Methylester; die Darst. eines Jodmethylats gelang weder LOSSEN (LIEBIG's Ann. **133**. 367), noch C. E. MERCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3003); auch die von GINTL u. STORCH (Monatshefte f. Chemie **8**. 79) beschriebene Verb. ist wahrscheinlich kein Jodmethyladditionsprod. gewesen. — *Ecgoninjodmethylat*, $C_{10}H_{18}O_3N\cdot J + H_2O = C_9H_{15}O_3N\cdot CH_3\cdot J + H_2O$. B. Ecgonin wird mit überschüssigem Methyljodid und Methylalkohol gekocht (bei 100° entsteht Ecgoninmethylester). Prächtige, farblose Prismen, F. 218°. In W. sll., in A. sl., in Ä. unl. — Chlormethylat, $C_{10}H_{18}O_3N\cdot Cl + H_2O$. B. Aus der wss. Lsg. des Jodids durch Chlorsilber. Große, farblose Tafeln aus W. Liefert mit Soda nicht die freie Base. Goldsalz, $C_{10}H_{18}O_3N\cdot AuCl_3 + H_2O$; kleine Blättchen oder Tafeln aus W.; in W. sl.; schmilzt nach dem Entwässern bei 130°. Platinsalz, $(C_{10}H_{18}O_3N)_2PtCl_6 + H_2O$; zarte, orangerote Nadeln; in W. sl., in A. wl.; F. (wasserfrei) 190°. — *Ecgoninmethylhydroxyd*, $C_{10}H_{19}O_4N + H_2O = C_9H_{15}O_3N(CH_3)\cdot OH + H_2O$. B. Aus dem Chlorid durch feuchtes Silberoxyd u. Fällen des gel. Silbers mit H_2S, zuletzt bei 50°. Schöne, farblose Prismen durch Eindunsten der wss. Lsg. bei 50° im Vakuum. $[\alpha]_D = -42{,}4°$ (c = 4,452; t = 15°). Reagiert neutral. Wird bei 130° langsam wasserfrei. Liefert mit Benzoylchlorid *Benzoylecgoninmethylchlorid* (farblose Blättchen, in W. ll.).

Ecgoninäthyljodid, $C_{11}H_{20}O_3NJ + 2H_2O = C_9H_{15}O_3N(C_2H_5)\cdot J + 2H_2O$. B. Ecgonin wird mit überschüssigem Äthyljodid und A. 12 Stdn. auf 50—55° erwärmt. Schöne, farblose Prismen aus A. F. bei langsamem Erhitzen 192°, bei schnellem Erhitzen 185°. In W. ll., in A. wl. Wird durch Soda nicht verändert. — *Ecgoninäthylhydroxyd*, $C_{11}H_{21}O_4N + H_2O = C_9H_{15}O_3N(C_2H_5)\cdot OH + H_2O$. B. Aus dem Jodid durch feuchtes Silberoxyd, Fällen mit H_2S und wiederholtes Eindunsten der wss. Lsg. im Vakuum bei 50°. Lange, farblose Prismen. F. 202° unter Zers. Rea-

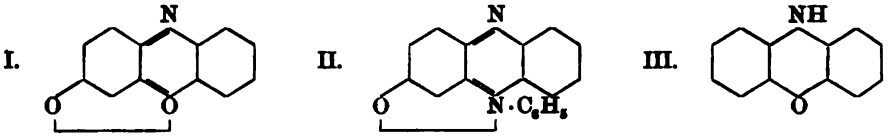
giert neutral. (J. pr. Chem. [2] **65**. 91—95. 23/1. 1902. [10/12. 1901.] Feuerbach bei Stuttgart.) RASSOW.

James J. Dobbie und **Alexander Lauder**, *Corydalin. Teil VII. Die Konstitution des Corydalins.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 356.) *2-Methyl-4,5,6-pyridintricarbonsäure.* Das bei Zusatz von Kupferacetat zur neutralen Lsg. der Säure entstehende Cu-Salz ist blau und nicht, wie früher angegeben, gelb gefärbt. — Die bei der Oxydation der Corydinsäure mit $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur entstehende *Säure*, $C_{12}H_9N(OCH_3)_2(COOH)_2$, schm. bei 212—215°. Sie bildet ein saures u. ein neutrales unl. Ag-Salz. (J. Chem. Soc. London **81**. 145—56. Februar. Bangor. University College of North Wales.) FAHRENHORST.

James J. Dobbie und **Alexander Lauder**, *Die Beziehung des Corydalins zum Berberin. Berberidinsäure.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 358.) *Berberidinsäure* besitzt wahrscheinlich nebenstehende Konstitution; gelblichbraune, prismatische Krystalle aus W., schwärzen sich bei ca. 235°, schm. bei 285° unter Zers. Swl. in h. A., unl. in Ä. und Chlf. Das neutrale Ag-Salz, $Ag_2C_{16}H_9O_6N$, entsteht beim Fällen einer mit NH_3 neutralisierten Lsg. der S. mit $AgNO_3$; die gelbe, am Licht sich schwärzende Fällung enthält aber stets etwas des sauren Salzes beigemengt. Das saure Ag-Salz, $Ag \cdot C_{16}H_{10}O_6N$, bildet sich beim Versetzen der wss. Lsg. der S. mit $AgNO_3$; gelblichbraune Nadeln aus W. Zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich unter Entw. dicker brauner Dämpfe. (J. Chem. Soc. London **81**. 157—60. Februar. Bangor. University College of North Wales.) FAHRENHORST.



F. Kehrmann u. **A. Saager**, *Über das einfachste Azoxon.* Das *Phenazoxazon* (I.), die Grundsubstanz des Resorufins und Gallocyanins und ein Analogon des Aposafranons (II.), läßt sich durch Oxydation von Phenoxazin (III.) mit $FeCl_3$ in k. Eg.



u. Einw. von sd. W. auf das primär entstehende, unbeständige Oxyphenasoxoniumchlorid gewinnen. Goldbraune, glänzende Blättchen aus W.; F. 216—217°; ll. in Bzl., etwas schwerer in A. und sd. W. mit orangeroter Farbe; unl. in Alkalien; Lösung in konz. Schwefelsäure in dünner Schicht rötlich-braun, in dicker Schicht schmutzig-grün, auf Zusatz von W. rotbraun, dann hellorangegelb; die Salze werden von Wasser zerlegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 341—42. 8/2. [10/1.] Chem. Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

P. Mazé, *Über die Umwandlung von Fetten in Zucker in ölreichen Samen während der Keimung.* Vf. ließ Erdnußsamen auskeimen und trennte dann die Cotyledonen von den Keimlingen ab. In einem Teil der Cotyledonen wurde hierauf der Gehalt an Trockensubstanz, an Ä.-Extrakt und an Zucker und saccharifizierbaren

Stoffen bestimmt, während ein anderer Teil der Cotyledonen, mit dest. W. befeuchtet und einem Luftstrom ausgesetzt, 17 Tage lang sich selbst überlassen wurde. Dann wurden in diesem letzteren Teil dieselben Bestimmungen ausgeführt, wie in dem ersten Teil. Überdies wurde die von den Cotyledonen während der Versuchsdauer gebildete CO_2-Menge ermittelt. — Im Laufe der 17 Tage fand ohne nachweisbare Abnahme des Ä.-Extrakts eine Zunahme des Trockengewichts und des Zuckergehalts der Cotyledonen statt. Da diese Zunahme wahrscheinlich nicht durch Überführung von Eiweifskörpern in Kohlehydrate bewirkt wird, so mufs sie, trotzdem die Menge des Ä.-Extrakts unverändert bleibt, doch auf einer unter Gewichtszunahme sich vollziehenden Oxydation von Fett zu Zucker beruhen. Neben dieser Fixierung von O_2 in den Samen findet aber auch ein oxydativer C-Verlust unter CO_2-Ausscheidung statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 309—11. [3/2.*].) BURIAN.

E. Leuscher, *Über die Säurebildung in den Citronen.* Vf. giebt eine Übersicht über die aus der Gattung der Aurantieen als Orangen und Citronen bekannten Früchte. Die Citronen müssen vollkommen grün vom Baum gepflückt werden, machen dann einen Fermentierungsprozefs durch und haben im günstigsten Säurestadium ein Durchschnittsgewicht von 174 g, enthalten 78 ccm Saft mit 7,43% freier Citronensäure, sind frei von Zucker. Die fortschreitende Reife ist mit Abnahme der Säure- und Zuckerbildung verbunden. (Z. öffentl. Ch. **8**. 25—27. 30/1. [22/1.] Plauen i. V.) WOY.

J. Hämmerle, *Auftreten von Gerbstoff, Stärke und Zucker bei Acer Pseudoplatanus im ersten Jahre.* Im Anschluſs an seine früheren Arbeiten und die von BERTHOLD prüfte Vf. die einzelnen Teile der jungen Pflänzchen auf Ggw. von Gerbstoff, Stärke und Zucker und studierte die mit fortschreitender Entw. stattfindenden Veränderungen. Gerbstoff ist im Samen nicht, in jungen, nicht ausgewachsenen Pflanzenteilen relativ reichlich, in den fertigen weniger, in der Wurzel am wenigsten vorhanden. Er nimmt im fertigen Stamm zu gegen die basalen Partien. Die primäre Rinde enthält am meisten, die inneren Regionen vorwiegend Stärke. Die Stärkescheide enthält im Stamm nur Stärke, in der Wurzel nur Gerbstoff (Übergangszone, 1—2 mm dick, in der Nähe der Wurzelhalses). Zum Oktober nimmt der Gehalt an Gerbstoff erheblich zu, namentlich in den basalen Partien der primären und sekundären Rinde. Maximum im Hypokotyl. Auch in der Wurzel zeigt sich eine wenn auch nicht grofse Steigerung. Stärke zeigt sich bei den jungen Pflanzen in der Wurzel nur im Mark, im Stamm bei den unausgewachsenen Internodien, und zwar im Mark und in der Stärkescheide, weniger in der primären Rinde. Fertige Internodien haben im Mark weniger, in der Rinde mehr, in der Stärkescheide immer sehr viel Stärke. Gegen Juni, Juli nimmt die Stärke, u. zwar von oben nach unten erheblich zu. Maximum Juni im Wurzelhals, Juli im Hypokotyl, auch die Wurzel speichert schon viel Stärke auf. Im Oktober Maximum im Wurzelhals, die Wurzel enthält sehr viel, die sekundäre Rinde nimmt neben Gerbstoff noch viel Stärke auf. Zucker zeigt sich meistens in einiger Entfernung vom Vegetationspunkt. Maximum in eben ausgewachsenen Internodien. Junge Pflanzen vom Mai und Juni sind noch relativ reich; Zunahme von oben nach unten, Maximum im Wurzelhals. Zum Oktober sinkt der Gehalt, und zwar von oben nach unten. Am meisten findet sich Zucker in der primären Rinde, in den peripheren Teilen, in der sekundären Rinde meist nur wenig, ebenso in der Wurzel, ausgenommen in ihren jugendlichen Teilen. Nur im Juli sind in der Wurzel bemerkenswerte Mengen. Gegen Oktober nimmt der Zucker überall ab. Dem Stärkemaximum steht ein Zuckerminimum gegenüber. Der Kork speichert, wie auch bei anderen Objekten, grofse Zuckermengen auf. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **19**. 538—51. [9/12. 1901.] Göttingen. Pflanzenphys. Inst.) MACH.

H. Stassano u. F. Billon, *Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung des Lecithins auf die geformten Elemente des Blutes.* Intravenöse Injektionen von Eidotterlecithin bewirken beim Kaninchen eine Vermehrung der Blutkörperchen, welch' letztere überdies hyper- u. hypotonischen Lsgg. gegenüber eine gröfsere Resistenz zeigen (Hämatokritmethode), als in der Norm. Die Kerne der roten Blutkörperchen von Enten und Tauben zeigen nach Lecithininjektionen veränderte Tinktionsfähigkeiten. Endlich findet unter dem Einfluſs des Lecithins auch eine Vermehrung der Leukocyten, speziell der kleinen mononuklearen Formen (Lymphocyten), statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 318—21. [3/2.*]) BURIAN.

E. Pflüger, *Über Kalkseifen als Beweise gegen die in wässeriger Lösung sich vollziehende Resorption der Fette.* O. LOEWI hat in den Sitzungsber. d. Gesellschaft z. Beförd. d. ges. Naturwissenschaften in Marburg **1901** (Nr. 7) Verss. über Resorption von Kalkseifen veröffentlicht, aus welchen er schlieſst, daſs die letzteren trotz ihrer Unlöslichkeit in W. in abgebundenen Darmschlingen resorbiert werden. Vf. kritisiert diese Verss., sowie die im Anschluſs an dieselben von LOEWI geäuſserte Ansicht, daſs bei der Fettresorption besondere Aufnahmekräfte der Darmepithelien im Spiele sind. Ferner zeigt Vf., daſs Kalkseifen nicht nur in Galle etwas l. sind, sondern auch bei der Berührung mit CO_2-freiem W. (zweifellos nach vorausgehender partieller Auflösung) eine hydrolytische Spaltung erfahren. So konnten aus einer Aufschwemmung von ca. 1,3 g eines Gemenges gleicher Teile von Calciumoleat und -stearat in CO_2-freiem W. mittels Ä. ca. 0,25 g freie Fettsäuren ausgeschüttelt werden, die zu ca. 5% aus Stearinsäure und zu ca. 95% aus Ölsäure bestanden. — Vf. vertritt den Satz: „Alle Verdauung ist Hydrolyse, alle Resorption ist Hydrodiffusion." (PFLÜGER's Arch. **89**. 211—26. 1/2. Bonn. Physiolog. Lab.) BURIAN.

F. Tangl, *Zur Kenntnis des P-, Ca- und Mg-Umsatzes bei Pflanzenfressern.* Vf. hat zwei Pferde teils mit einem bloſs aus Rieselwiesenheu bestehenden unzureichenden, teils mit einem aus solchem Heu und Hafer zusammengesetzten mehr als genügenden Futter ernährt. Das angewandte Heu enthielt weniger Ca, aber mehr P, als gewöhnliches gutes Wiesenheu; auch Hafer enthält weniger Ca und bedeutend mehr P als Heu. Bei solchem P-reichen Futter entleerten die Pferde, deren Harn bekanntlich sonst sehr P-arm ist, nicht ganz unbedeutende Mengen P mit dem Harn. Auch Ca und Mg werden beim Pferd gröſstenteils mit dem Kot ausgeschieden; trotzdem war während beider Fütterungsarten das Verhältnis Ca : Mg im Harn der Tiere (durchschnittlich 4,2, resp. 2,1) ungefähr dasselbe, wie im Futter (durchschnittlich 4,4, resp. 2,5). (PFLÜGER's Arch. **89**. 227—39. 1/2. Budapest. Kgl. ungar. tierphysiol. Versuchsstation.) BURIAN.

Th. Bokorny, *Notizen zur physiologischen und Säureproteolyse.* Die Eiweiſsstoffe werden nicht nur beim Kochen mit SS., sondern in geringerem Grade auch schon bei der Einwirkung von SS. in der Kälte zersetzt. So fand Vf., daſs bei 22 Monate dauerndem Stehen eines Gemenges von Ochsenfleisch mit 5%iger H_2SO_4 in einem ungeheizten Zimmer ca. ein Sechstel des Fleisches peptonisiert worden war. Ferner trat im Sommer bei 4—9-wöchentlichem Stehen von Fleisch mit 5%iger HCl starke, mit 2%iger HCl merkliche, mit 4%iger H_2SO_4 beträchtliche Peptonisierung ein. — Beim Kochen von koaguliertem Eieralbumin mit verschiedenen (4%igen) SS. zeigten die letzteren verschieden starke proteolytische Wirkung im Sinne der nachfolgenden absteigenden Reihe: HCl, HBr, H_2SO_4, Oxalsäure, Essigsäure. — Die Schimmelpilze Penicillium und Aspergillus enthalten bekanntlich peptische Fermente. Dieselben besitzen jedoch nur unbedeutende Wirksamkeit. Fleisch, Blutalbumin und Hühnereiweiſs, mit 0,25—1%iger H_2SO_4 und Schimmel versetzt, waren nach 24—40-stündigem Stehen bei 35° C. nur zu 3—6% verdaut; bei Caseïn u. Legumin

waren die Werte noch niedriger. Es ist bemerkenswert, dafs das peptische Ferment der Schimmelpilze bei 1% H_2SO_4 noch ganz ungehindert wirkt. (Chem.-Ztg. **26**. 113—114. 5/2.) BURIAN.

Gabriel Bertrand, *Über einen früheren Versuch von Berthelot, betreffend die Umwandlung von Glycerin in Zucker durch das Hodengewebe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 79—83. 5/2. — C. **1902**. I. 220.) HESSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Kionka, *Die Giftwirkung des als „Präservesalz" zur Fleischkonservierung verwandten schwefligsauren Natriums.* Das schwefligsaure Natrium, bezw. das Präservesalz rief, auch wenn es nur in den üblichen Mengen als Konservierungsmittel dem Fleische zugesetzt wurde, bei länger fortgesetztem Genufs bei Hunden schwere Blutgiftwirkungen hervor; es entstanden intravitale Gefäfsverlegungen, sowie Blutungen u. entzündliche oder degenerative Prozesse, pathologische Veränderungen, welche als Folgen der erstgenannten Wirkung aufzufassen waren.

Die bisher am Menschen angestellten Versa. u. Beobachtungen haben nur wenig Positives ergeben. Es steht auch nicht zu erwarten, dafs auf diesem Wege weiteres festzustellen sein wird. Nach Lage der Dinge darf man aber die Befunde bei Hunden für die Sulfitwirkung auf den Menschen übertragen, und man ist zu der Annahme gedrängt, dafs sich der Mensch den Sulfiten gegenüber ebenso verhalte, wie der Hund. Man mufs also der Verwendung der Sulfite zur Konservierung von Nahrungsmitteln mit aller Entschiedenheit entgegentreten. (Dtsch. med. Wchschr. **28**. 89—92. 6/2. [10/1.*] Jena. Med. naturw. Gesellsch.) PROSKAUER.

Orla Jensen, *Studien über das Ranzigwerden der Butter.* (Fortsetzung von S. 362, 537.) Das Ranzigwerden der Butter ist eine von der Oberfläche ausgehende Erscheinung, was damit übereinstimmt, dafs Butter bei Luftabschlufs nicht ranzig wird. Obligat anaërobe Bakterien fallen demnach bei diesem Vorgange von selbst fort. Schon LAFAR hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die Butter an der Oberfläche viel mehr Keime als im Inneren enthält. Vf. hat in Ergänzung hierzu festgestellt, dafs die Bakterien u. die chemische Beschaffenheit in diesen Teilen der Butter verschieden sind. Die Mikroorganismen vermehren sich in Süfsrahmbutter (bei 18 bis 20°) sehr schnell, sowohl an der Oberfläche, wie im Inneren, erreichen nach einiger Zeit (bei den vorliegenden Versa. nach 3 Tagen) ihren Kulminationspunkt, um dann wieder allmählich abzunehmen. Dieser Kulminationspunkt fällt mit dem den säureempfindlicheren Bakterien hinderlichen Säuregrad zusammen und wird daher um so schneller erreicht, je mehr fettspaltende Keime die Butter von Anfang an enthält, und je besser diese sich entwickeln können. Die verflüssigenden Bakterien u. Oidium lactis nahmen im Inneren der Butter stets ab, während sie sich an der Oberfläche eine Zeitlang vermehrten. Die verflüssigenden Bakterien im Inneren der Butter bestanden wesentlich aus Kokken, welche die Milch unter B. von S. zur Gerinnung brachten und mit den Eigenschaften des Micrococcus acidi lactici KRÜGER übereinstimmten. Neben diesen Kokken kamen auch ganz kleine, schwach verflüssigende Bacillen vor; sie bringen die Milch ohne B. von S. zum Gerinnen und peptonisieren sie demnächst. Vf. nennt diese Art, die auf Molkenagar einen schwach fleischroten Schimmer ausbreiten, *Bac. mikrobutyricus liquefaciens.* An der Butteroberfläche waren der Bac. fluoresc. liquef. und prodigiosus zu finden, und zwar in den ersten Tagen. Die Abnahme an Oidium lactis an der Oberfläche der Butter stand mit der Zunahme einer Cladosporiumform, *Cladosporium butyri*, in Verb. Aufserdem erwähnt Vf. noch eine Anzahl von nicht verflüssigenden Mikroben. Analoge bakteriologische

Unterss. wurden mit einer aus spontan gesäuertem Rahm hergestellten Butter u. mit geformten Butterstücken, die dünn waren, ausgeführt. Die bakteriellen Vorgänge waren im wesentlichen hier die gleichen.

Die freien flüchtigen Fettsäuren machten nur eine geringe Menge der sämtlichen freien Fettsäuren aus. Werden alle Bestandteile des Butterfettes durch Mikroorganismen gespalten, so ist das Verhältnis zwischen der Gesamtsäurezahl u. der Säurezahl der flüchtigen Fettsäuren etwa 5,8; Vf. bezeichnet diese Zahl als „Säurezahlverhältnis“ (S. Z. V.). Solange die Butter noch kein Oidium lactis enthält, weicht dieses Verhältnis von der berechneten Zahl 5,8 nicht weit ab; es steigt aber mit der Vermehrung dieses Pilzes bedeutend. Es scheint also, daſs alle Glyceride der Butter ziemlich gleichmäſsig gespalten werden, daſs aber Oidium lactis allmählich die freien flüchtigen Fettsäuren verzehrt. Ältere Butter liefert stets eine etwas gröſsere Menge flüchtiger Fettsäuren bei Dest. mit H_2SO_4, als bei Dest. mit W., dementsprechend enthält sie auch immer (Ammoniak-) Salze der flüchtigen Fettsäuren. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 107—14. Bern. Bakter. Lab. der schweiz. landw. Vers.- u. Unters.-Anst.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

L. Barthe, *Betrachtungen über die Trennung von Arsen und Antimon, wenn sie in geringen Mengen gemischt sind, mittels der „klassischen Methode“.* Die gewöhnlich angewandten Verff. zur Trennung von As und Sb sind mit Fehlerquellen behaftet, wenn diese Elemente in geringen Mengen vorhanden sind und quantitativ bestimmt werden sollen. Führt man z. B. das As_2S_3 bei Ggw. von Sb_2S_3 durch Oxydation mit $KClO_3$ in As_2O_5 u. diese in das Magnesiumammoniumarseniat über, so können für das As Verluste von 10—15%, für Sb solche von 20—25% entstehen. HCl + $KClO_3$ lösen die Sulfide immerhin noch besser, als Königswasser, und die Verluste bei Verwendung des letzteren sind noch gröſser, als bei Verwendung des Chlors.

Soll man den Nachweis von As neben Sb in organischen Substanzen führen, die man zerstört hat, so bedient man sich der Methode von MARSH. Hierbei können die Verluste an beiden Elementen, besonders an As, groſse werden. Wenn man nach TARDIEU und ROUSSIN den aus As und Sb bestehenden Metallring in wenig $KClO_3$ und HCl löst, den Überschuſs von Chlor durch Kochen beseitigt, der Lsg. einen Überschuſs von Weinsäure und Salmiak zusetzt und dann mit NH_3 übersättigt, so ist zur Bestimmung in Form von Ammoniummagnesiumarseniat eine genügende Menge von Weinsäure und Salmiak zuzusetzen. Der von einigen Analytikern empfohlene Zusatz von A. ist nicht empfehlenswert; er erfordert u. a. ein längeres Auswaschen des Nd., der in diesem Falle reicher an Magnesiumtartrat ist, als bei Vermeidung von A. — Auſserdem muſs man der Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarseniats in ammoniakhaltigem W. Rechnung tragen, wofür FRESENIUS u. DUCRU (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23. 905) Korrekturen angegeben haben. Die aus der Differenz bestimmte Antimonmenge wird gröſser gefunden werden müssen, u. zwar im Verhältnis zu dem Wenigerbefund an As.

Wenn man geringe Mengen von As u. Sb in stark salzsaurer Lsg. als Sulfide fällt, so scheidet sich das Antimonsulfid nur unvollständig aus; vermeidet man aber den Säureüberschuſs, und bedient man sich der Weinsäure, so erscheint die orange Farbe des Sb_2S_3 nicht deutlich; Ggw. von Salmiak hat einen ähnlichen Einfluſs; es reichen also unsere gewöhnlichen Methoden mehr oder weniger nicht aus, um unter diesen Bedingungen As und Sb genau quantitativ zu trennen. (J. Pharm. Chim. [6] 25. 104—9. 1/2.) PROSKAUER.

C. Arnold u. C. Mentzel, *Zum qualitativen Arsennachweis.* Die von SEYBEL

und WIKANDER (S. 499) angegebene Rk. läfst sich nur in salzsaurer Lsg. mit mehr als 22% HCl ausführen, in dünnerer Lsg. sinkt infolge Löslichkeit des Arsenjodids die Intensität der Rk. sehr rasch. Die B. des Jodarsens zum Arsennachweis läfst sich aber verwerten, wenn man statt in wss. Lsg. durch Zusatz von konz. Schwefelsäure in schwefelsäurehaltiger Lsg. arbeitet. Diese Rk. ist dann bis zu einem Gehalte von 0,025 g As_2O_3 im Liter Fl. empfindlich — 1:40000. Vergleichende Verss. zeigten, dafs die Rk. dieselbe Empfindlichkeit besitzt, wie das BETTENDORF'sche Reagens der Ph. G. IV.

Alle Salze, die Ndd. mit konz. Schwefelsäure oder mit Jodkalium geben, sind von vornherein bei dieser Rk. ausgeschlossen. Indessen ist arsenige S. in Barium-, strontium-, Calcium-, Quecksilber- u. Antimonverbb. nach dem Kochen mit der genügenden Menge konz. Natriumcarbonatlsg. im Filtrat 1:10000 deutlich erkennbar. Ausgeschlossen sind ferner Nitrate, Nitrite, Chlorate, Chromate, Permanganate, Ferro- und Ferricyanide. Bei Kupfer-, Zinn-, Blei-, Silbersalzen ist die Rk. unsicher.

Zur Ausführung der Rk. werden einige Kubikzentimeter der betreffenden S. oder der konz., ev. mit Natriumcarbonatlsg. vorher gekochten u. abfiltrierten Lsg. in einem weiten Reagenscylinder mit wenigen Tropfen einer 50—60%igen Jodkaliumlsg. versetzt und unter fortwährender Abkühlung allmählich reine konz. Schwefelsäure zugetropft, bis eine merkliche gelbe Trübung eintritt, oder bis $^1/_8$ Volum konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt ist. Eine gelbe oder rote Färbung der Fl. durch Jodausscheidung bleibt unberücksichtigt, ein gelber Nd. zeigt Arsen an. (Pharm. Ztg. **47**. 101. 5/2. Chem. Inst. der Königl. tierärztl. Hochschule. Hannover.) WOY.

R. G. van Name, *Der Einfluſs der Salzsäure auf die Fällung von Kupferrhodanür.* In einer früheren Arbeit (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **10**. 451; C. **1901**. I. 342) wurde dargethan, dafs die Fällung von Kupferrhodanür durch H_2SO_4 oder HCl nicht erheblich gestört wird. Hierbei wurde jedoch kein Unterschied gemacht zwischen der S., die ursprünglich in der Lsg. vorhanden war, und der, die nach dem Zufügen von saurem schwefligsaurem Ammon und Rhodanammonium sich noch vorfindet. In dieser Richtung angestellte Unterss. ergaben folgendes: In Ggw. von freier HCl wird das Kupfer durch Rhodanammonium in geringem Überschufs nicht vollständig als Rhodanür gefällt, doch ist der Ausfall unerheblich, wenn an konz. Säure nicht mehr als 0,5% des Gesamtvolums zugegen ist. Durch reichliches Rhodanammonium wird, besonders nach mehrstündigem Stehen, die Ausfällung vollständig, selbst wenn mehrmals so viel S. vorhanden ist. Es ist von Vorteil, sowohl bei Vorhandensein von S., wie auch bei dem von reichlichen Ammonsalzen Rhodan im entschiedenen Überschufs zu verwenden, weil dadurch die Löslichkeit des Nd. verringert wird. Zu viel Säure wird am besten vor dem Fällen entfernt. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **13**. 20—26.) ETZOLD.

G. Meillère, *Zerstörung der organischen Substanzen bei der Untersuchung auf Phosphor, Arsenik und giftige Metalle.* Man verwendet eine Mischung von 100 ccm H_2SO_4 und 400 ccm HNO_3, die sich in einem von 50 zu 50 ccm geteilten Glascylinder befindet. Dieser läuft in ein mit Hahn versehenes u. gebogenes Rohrstück aus, so dafs man das Säuregemenge mitten in eine 3—4 l fassende Porzellanschale einführen kann. 250 g der fein zerteilten, auf Gifte zu untersuchenden Organe werden in der Schale mit 5 g K_2SO_4 und 100 ccm des Säuregemenges bis zur völligen Verflüssigung vorsichtig erhitzt. Man reguliert teils den weiteren Zusatz der S. so, dafs man in 1 Stunde etwa 200 ccm davon braucht, teils die Flamme, indem man ein zu stürmisches Kochen und den dadurch bewirkten Verlust an S. vermeidet. Solange eine kleine Probe, zur Trockene verdampft, sich noch schwärzt, mufs der Zusatz der S. fortgesetzt werden. Das weitere Vorgehen schliefst sich der

von GAUTIER für die Zerstörung der organischen Substanz angegebenen Vorschrift an, welcher Tropfen für Tropfen S. auf die organische Substanz fallen läßt, bis ca. 250 ccm H_2SO_4 verbraucht sind. Dadurch findet eine Zerstörung der organischen Substanz selbst in deren tieferen Stellen, ohne daß die H_2SO_4 reduziert wird, statt. Mittels dieses Verf. hat Vf. die gesamte Menge des Phosphors in der Milch, im Getreide, in pflanzlichen u. tierischen Prodd., Lecithin u. dgl. mehr mit Erfolg bestimmt.

Für die besondere Bestimmung des Phosphors, hat Vf. ein Verf. angewendet, welches zugleich gestattet, den Chlor- und Schwefelgehalt festzustellen. Man behandelt die Substanz mit rauchender HNO_3, der 1% $AgNO_3$ zugesetzt ist. Letzteres beschleunigt die Zerstörung der organischen Substanz. Das während des Vorganges abgeschiedene AgCl wird abfiltriert und das überschüssige Silber aus dem Filtrate durch HCl entfernt. Die Fl. dient dann zur Fällung von P_2O_5 durch Ammoniummolybdat. Zur Schwefelbestimmung mittels $BaCl_2$ dient die von HNO_3 befreite Fl. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 97—99. 1/2.) PROSKAUER.

Loxley Meggitt, *Die Probenahme und Vorbereitung von Kunstwolle, Wollstaub und ähnlichen Stoffen für die Analyse.* Zur Bestimmung des N in diesen Substanzen empfiehlt Vf., da man durch Aussondern einiger weniger Gramme ein richtiges Durchschnittsmuster nicht erhalten kann, folgendes Verf. Man wägt von je 25 kg 1—2 kg genau ab und breitet diese in einem Zinktrog oder einem ähnlichen Gefäß aus, das man an einem warmen Ort stehen läßt. Wenn die Substanz zu weiterer Teilung hinlänglich trocken erscheint, so wägt man wieder und bestimmt in ca. 20 g die noch vorhandene Feuchtigkeit durch Erwärmen im Trockenschrank. Weitere 35 g werden in einem Pozellantiegel mit 20 ccm konz. H_2SO_4 und 20 ccm H_2O 1½—2 Stunden unter Erwärmen auf dem Wasserbade digeriert, nach dem Erkalten setzt man 30 g Ätzkalk zu u. rührt gründlich durch; das resultierende grobe Pulver wird getrocknet, fein zerrieben und ein aliquoter Teil desselben zur N-Bestimmung verwandt. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 105—6. 31/1. 1902. [18/12.* 1901.].) HENLE.

C. Beger, *Zur Methode der Fettbestimmung in Futtermitteln.* NERKING hat (PFLÜGER's Arch. **83**. 330; C. **1901**. II. 45) nachgewiesen, daß sich durch die übliche zwölfstündige Extraktion im App. von SOXHLET nicht die Gesamtmenge H ausziehen läßt, vielmehr Fetteiweißverbb. vorliegen, die das Fett erst nach Verdauung durch Pepsin abgeben. Auf Veranlassung von MORGEN hat Vf. geprüft, ob bei der Fettbestimmung in Futtermitteln das gleiche der Fall ist. Es zeigte sich, daß nach zwölfstündiger Ätherextraktion der in der DREES'schen Mühle verarbeiteten Probe eine erneute zwölfstündige Extraktion ohne nochmaliges Pulvern keine nennenswerte Steigerung des prozentischen Fettgehaltes mehr ergiebt, bei nochmaliger Pulverung bei Sesamkuchen, Biertrebern, Kleber u. Malzkeimen 0,3—0,4% Fett mehr gefunden wurde.

Bei der Extraktion der vorher nach DORMEYER (PFLÜGER's Arch. **65**. 90; C. **96**. II. 1135) mit Pepsin verdauten Substanz verhielten sich die geprüften Futtermittel sehr verschieden. Palmkernkuchen, Weizenkleie, Wiesenheu, Dinkelstroh, Strohstoff, Tropon, Leinkuchen, Schafkot gaben unter 0,3% Fett mehr. Bei Sesamkuchen, Rapskuchen, getrockneter Schlempe erhöhte sich der Fettgehalt um 0,35—0,51%. Bei Baumwollsaatmehl, Fleischmehl, Mohnkuchen, Malzkeimen u. Biertrebern betrug die Differenz bis 0,7% bei den Malzkeimen, bis 1,14% bei den Biertrebern; Kleber gab nach der Verdauung 5,74% Fett mehr. Wenn man also für wissenschaftliche Unterss. den wirklichen Gehalt an Rohfett erfahren will, darf die DORMEYER'sche Vorschrift zur Bestimmung der ätherlöslichen Stoffe unter keinen Umständen außer Acht gelassen werden. Ausnutzungsverss. mit Kleber gaben unter Zugrundelegung der gewöhnlichen Fettanalysen negative Werte für die Verdauungskoeffizienten des Fettes,

während die nach DORMEYER gefundenen Zahlen ein brauchbares Resultat lieferten. (Chem.-Ztg. **26**. 112—13. 5/2. Landwirtschaftl. Vers.-Stat. in Hohenheim.) WOY.

Varges, *Beiträge zur Harnkonservierung.* Vf. hat durch vergleichende Verss. festgestellt, daſs zur Konservierung von Harnproben für je 500 ccm Harn Zusatz von 1,0 g Chinosol oder 0,1 g Quecksilberoxycyanid in erster Linie und für alle in der Praxis vorkommenden Fälle zu empfehlen ist. In zweiter Linie ist Zusatz von 10 ccm Chlf. brauchbar, wenn auch alsdann die Acetonbestimmung etwas höhere Werte ergiebt. (Pharm. Centr.-H. **43**. 75—78. 6/2. Hygien.-chem. Lab. zu Dresden-Albertstadt.) WOY.

A. u. P. Andouard, *Der „White Spirit"*. Die Verfälschung des Terpentinöles mit Petroleum nimmt immer mehr an Ausdehnung zu. Neuerdings findet sie mit dem von den Amerikanern „White Spirit" genannten Prod. des Erdöles statt. Vff. glauben, daſs dasselbe in den von ihnen als verfälscht konstatierten Terpentinölen ebenfalls öfter vorhanden gewesen war. Eine Probe dieses „White Spirit" besaſs eine D^{15}. 0,807, war von bläulicher Fluoreszenz, drehte das Licht nach links ($[\alpha]_D$ = —1,2°) und begann von 150° an zu sieden. Bei 160° stieg das Thermometer stark an. Der (bis 205° nicht mehr übergegangene) Rückstand betrug 42% des ursprünglichen Volums, war leicht gelblich, von empyreumatischem Geruche, der noch an denjenigen des Petroleums erinnerte, und drehte die Polarisation schwach nach links (—0,2°).

Das mit „White Spirit" versetzte Terpentinöl wird daran zu erkennen sein, daſs es eine mehr oder minder stark hervortretende bläuliche Fluoreszenz besitzt, daſs sein Drehungsvermögen stark vermindert ist, ebenso seine D., daſs es bei gewöhnlicher Temperatur unvollständig verdampft, u. daſs sein Destillationsrückstand merklich vermehrt ist. Letzterer ist stärker linksdrehend, als der Rückstand vom reinen Terpentinöl. Um sicher die Verfälschung ihrer Menge nach festzustellen, zerstört man die Terpene mit rauchender HNO_3 nach dem Verf. von AIGNAN, wobei das Petroleum fast unangegriffen bleibt. Die Verfälschung des Terpentinöles mit dem White Spirit — [der nach obigen Eigenschaften nicht mit dem „Petroleumsprit" (Benzin) identisch ist] — verdient deshalb volle Beachtung, weil die mit diesem Prod. hergestellten Lacke nicht trocknen. (J. Pharm. Chim. [6] **15**. 99—101. 1/2.) PROSKAUER.

A. Goske, *Über die Ermittelung des Hafermehlgehaltes im Haferkakao.* Zur Feststellung des Hafergehaltes eines Haferkakaos ist die Bestimmung der Jodzahl nach dem Vorschlage von PETERS (S. 332) umständlich u. giebt doch nur annähernde Werte. Vf. benutzt die verschiedene D. des präparierten Hafermehles u. des Kakaos. In 13 cm lange Röhrchen von 15 ccm Inhalt mit Glasstopfen, die in $^1/_{10}$ ccm, oben mit 1 anfangend, geteilt sind, werden 3 g Haferkakao und bis zur Marke ein Gemisch von Chlf. und Äthylenbromid im Verhältnis von 8 : 1 gegeben. Das Gemisch muſs nach dem Durchschütteln genau auf 1 einstehen. Zur gleichen Zeit wird eine zweite Probe vorbereitet und 3 g Haferkakao, der genau 50% Hafermehl enthält. Beide Proben werden sofort nach der Mischung in eine Zentrifuge mit beweglichen Haltern eingesetzt u. $^1/_2$ Minute kräftig geschleudert. Die obere feste Schicht besteht aus Hafermehl. Man liest diese Schicht ab, wonach eine einfache Umrechnung von dem 5%-Röhrchen die Prozente Hafermehl in der fraglichen Probe ergiebt. Ein verschiebbarer Glasring mit eingeätzter feiner Linie erleichtert die Ablesung. Die Röhrchen sind durch HEINRICH BESSER in Dortmund zu beziehen. (Z. öffent. Ch. **8**. 22—23. 30/1. [16/1.] Mühlheim/Ruhr.) WOY.

Technische Chemie.

P. Nauhardt, *Über elektrolytische Behandlung des Zinns.* Vf. bespricht das DRP. 11358. Das sehr einfache Verf. besteht darin, daſs der aus ca. 100 Teilen W. und ca. 10 Teilen kons. Schwefelsäure (66 Bé.) gebildete Elektrolyt durch Zusatz einer Ammoniakverb., vorzugsweise Ammoniumsulfat, so abgestumpft wird, daſs er Eisen, Kupfer oder andere verzinnte Metalle nicht mehr angreift, das Zinn von denselben vollkommen l. und dasselbe nach genügender Sättigung ohne irgend welche Schwammbildung in reinem, krystallinisch-pulverförmigem Zustande an der Kathode absetzt. Unter den vorgeschriebenen Bedingungen ist es gelungen, Weiſsblechabfälle, verzinnte elektrische Drähte etc. in überraschend kurzer Zeit in der vollkommensten Weise zu entzinnen und das Zinn in chemisch reinem, pulverförmigem Zustande aus dem Bade zu schöpfen. Schaltet man die Pole um, so werden in das Bad gehängte und an den negativen Pol angeschlossene Gegenstände, Drähte etc. aus Eisen oder Kupfer, in kaum 10 Minuten in der vollkommensten Weise verzinnt, so daſs also das beim Entzinnen gewonnene Zinn direkt verarbeitet werden kann. (Chem.-Ztg. **26**. 50—51. 15/1. Paris.) Woy.

P. Lebeau, *Über den Zustand, in welchem das Silicium im Guſseisen und Ferrosilicium mit geringem Gehalt vorkommt.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 39—42. 5/2. — C. **1902**. I. 233.) Hesse.

P. Lebeau, *Einwirkung einiger Reagenzien auf das amorphe Silicium.* Um nachzuweisen, ob freies Si in den bei der Einw. verschiedener Reagenzien auf Guſseisen etc. erhaltenen Rückständen (vgl. S. 233) enthalten ist, hat Vf. die Einw. von 10%ig. Kupferchloridlsg., 10%ig. Kupfersulfatlsg., 10%ig. Lsg. von $CuCl_2 + NH_4Cl$, 10%ig. Lsg. von $CuCl_2 + KCl$, verd. HNO_3 (1 + 1), 10%ig. Chromsäurelsg., 10%ig. Eisenchloridlsg. und von 10%ig. Eisenchlorürlsg. auf amorphes Si studiert. Aus den Unterss. ergiebt es sich, daſs selbst sehr fein verteiltes Si den im allgemeinen zur Auflösung von Guſseisen und Stahl angewandten Reagenzien widersteht. Aus der Abwesenheit des Si in den beim Auflösen von Eisen u. Stahl in diesen Lösungsmitteln erhaltenen Rückständen muſs also geschlossen werden, daſs das Si im Eisen und Stahl nicht in freier Form, sondern als Verb. enthalten ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 42—44. 5/2.) Hesse.

P. Lebeau, *Über die Zementierung des Eisens durch Silicium.* Erhitzt man ein Gemenge von reduziertem Fe und fein verteiltem Si auf 950° im Vakuum oder im H-Strom, so verbinden sich die beiden Elemente weit unterhalb ihres F. Das gesamte Si tritt mit dem Fe in Rk. Werden auf die glatt polierte Fläche eines Stückchen weichen Eisens einige Siliciumkrystalle gelegt und beide auf obige Temperatur erhitzt, so kann man nach 5—6 Stunden mit bloſsem Auge auf der glatten Eisenfläche das Bild der Fläche des Si-Krystalles beobachten. Die Unters. wird fortgesetzt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 44—45. 5/2.) Hesse.

James D. Darling, *Herstellung und Verwendung von metallischem Natrium.* Der Vf. macht Mitteilung über ein Verf. zur Herst. von Na, welches auf der Elektrolyse von Natriumnitrat und Hydroxyd beruht, und das durch Gewinnung von NO_2, welches bei der Absorption durch W. Salpetersäure giebt, besonders rentabel ist. Die beiden Elektrolyte, von denen das geschmolzene NaOH in den Kathodender geschmolzene Salpeter in den Anodenraum gebracht wird, sind durch ein becherförmiges Diaphragma, von 4 Zoll Wandstärke aus einem Gemisch von gebranntem Magnesit und Portlandzement, das nach Durchmischen mit W. zwischen

zwei ineinander gesetzte Becher aus durchlochtem Stahl gebracht wird, getrennt. Von den wichtigsten technischen Anwendungen ist aufser der Darst. des Peroxyds die Verwendung zur Cyanidgewinnung von Bedeutung, über die Vf. bald berichten wird. (Journ. Franklin Inst. **153**. 65—74. Januar.) BÖTTGER.

Bohuslav Procházka, *Bei welchem Feuchtigkeitsgehalte des Bodens keimen die Rübenknäuel am besten?* In gesiebtem und ausgeglühtem Lehmboden, in dem, wie besondere Verss. ergaben, die Knäuel wesentlich besser keimten als in Sand oder Papier, stellte Vf. vergleichende Keimverss. mit verschiedenem Wassergehalt (3—33%) des Keimbetts an. Die meisten Knäuel und Keimlinge gingen bei 27% W. auf. Auch Länge und Gewicht eines Keimlings war bei 27% am gröfsten. Bis zu 27% W. erkrankten die Keimlinge nur in geringer Zahl, bei 31—33% dagegen traten häufige und verschiedenartige Krankheitserscheinungen auf, obwohl die Knäuel vorher gebeizt worden waren. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **5**. 34—38. 21/1. Chrudim. Landw. Mittelschule.) MACH.

H. Borntträger, *Über die Zusammensetzung der aus hellem Torf gewonnenen Zuckermelasse.* Vf. teilt die Analysen von 3 aus Torf hergestellten Melassen mit (vergl. S. 73). ARNOLD-Hannover fand in der festen Melasse 22,56% reduzierenden Zucker, 4,36% Mineralstoffe, 0,88% Gesamt-N. KÖNIG-Münster in der natürlichen Substanz als Sirup: 35,39% W., 61,51% organische Stoffe, 0,45% N. = 2,82% N-Substanz, 14,80% direkt reduzierenden Zucker als Dextrose berechnet. 41,67% sonstige N-freie Extraktstoffe, 2,22% Rohfaser, 3,10% Mineralstoffe in Trockensubstanz also 22,91% Zucker. LAUENSTEIN-Hannover fand 2,56% W., 1,55% Gesamt-N., 0,095% Ammoniak-N., 21,12% Zucker als Dextrose, 1,33% Rohfaser, 0,00% Ätherextrakt, 9,15% Asche, 1,90% Kohle, 7,87% Humussäure, 54,52% Pflanzenschleim, Gummiextrakt etc. Die Torfmelasse ist fast frei von Kalisalzen. (Z. anal. Ch. **40**. 787—89. Dezember [August] 1901. Hannover.) WOY.

Geo. Archbold, *Die Fabrikation von Maisstärke.* Mais enthält zwei Albuminoide, welche die Stärke einhüllen. Das eine derselben ist in W. l. u. ähnelt der Diastase, während das andere in verd. Alkalilaugen l. und unter dem Namen Gluten bekannt ist. Von diesen Eiweifsstoffen mufs der Mais vollkommen befreit werden, damit ein Prod. erhalten wird, das der Gärung u. dem Sauerwerden nicht ausgesetzt ist. Vf. beschreibt das für diesen Zweck von der „National Starch Co." angewandte, „chemisch-mechanische" Verf. und die Apparate, die nötig sind, um 1000 Scheffel Mais pro Tag teils auf Handelsstärke u. teils auf Glucose zu verarbeiten. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 4—9. 15/1. 1902. [27/11. 1901.*] Liverpool.) ALEXANDER.

E. Leuscher, *Über die Gewinnung von Arrowroot.* Vf. beschreibt die Gewinnung von Arrowroot auf den Bermudainseln und auf Jamaika. Eine Durchschnittsanalyse von mehreren in Jamaika geernteten Wurzelstöcken ergab 63,42% W., 27,84% Stärke, 2,08% Dextrin und Zucker, 3,94% Rohfaser, 0,19% Ätherextrakt, 1,64% Eiweifs, 0,89% Asche. Aus dem rohen Brei, der fertigen Stärke und dem Ätherextrakt läfst sich mit Wasserdampf ein flüchtiges Öl abdestillieren. Ein gleiches gelingt auch bei Cannastärke. Arrowroot ist die englische Verstümmelung des indianischen aruruta = Wurzelmehl. (Z. öffent. Ch. **8**. 23—25. 30/1. [18/1.] Plauen i/V.) WOY.

J. T. Hewitt, *Der verzögernde Einfluſs von Aldehyden auf die Reife geistiger Getränke.* Als Bestandteile geistiger Getränke sind bekanntlich Alkohole, Fettsäuren und deren Ester, Aldehyde, Ketone und Basen nachgewiesen worden; unter den Aldehyden findet sich das durch Zers. von Kohlehydraten gebildete, insbesondere auch im Whisky enthaltene *Furfurol*, welches durch aufserordentlich schädliche

physiologische Wirkungen ausgezeichnet ist. Vf. hat die bei der Einw. von Furfurol auf Anilinacetat auftretende Rotfärbung dazu benutzt, um eine Reihe von Whiskyproben kolorimetrisch auf ihren Furfurolgehalt zu untersuchen. Nach den Unterss. des Vf.'s beruht die Verbesserung, welche Trinkbranntweine beim Lagern erfahren, nicht zum geringsten Teil gerade darauf, daſs gewisse Bestandteile derselben, und speziell Aldehyde, allmählich verdunsten; mit Rücksicht hierauf empfiehlt Vf., zur Beschleunigung der Reife geistiger Getränke die in ihnen enthaltenen Aldehyde auf chemischem Wege zu entfernen, als hierzu geeignetes Reagens hat sich das phenylhydrazinsulfosaure Natrium erwiesen. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 96—102. 31/1. [6/1.*].)
HENLE.

P. Krais, *Versuche zur Verbesserung der Lichtechtheit der Baumwollfarbstoffe.* Von der Anschauung ausgehend, daſs die Veränderung von Färbungen durch das Licht auf Oxydation oder Reduktion des betreffenden Farbstoffes zurückzuführen sei, hat der Vf. die Wirkung sehr vieler im Handel befindlicher Salze auf Repräsentanten der lichtunechtesten direkten und basischen Farbstoffe untersucht. Die Färbungen wurden mit 10%ig. Lsgg. der Salze bei gewöhnlicher Temperatur imprägniert. Auf Grund der Belichtungsprobe gelangte der Vf. zu folgenden Resultaten: 1. Es besteht kein Unterschied in der Lichtechtheit eines u. desselben Farbstoffes, je nachdem er auf mercerisierter oder gewöhnlicher Baumwolle gefärbt ist. 2. Auf die lichtunechten, basischen Farbstoffe war keine der versuchten Imprägnationen von Einfluſs. 3. Eine Reihe von direkten Farbstoffen wird durch Imprägnation mit *Natriumthiosulfat, Kupfervitriol, Nickelsulfat, Kobaltsulfat* günstig beeinfluſst. 4. Wollfärbungen zeigten nach Imprägnation mit den unter 3. genannten Salzen keine Änderung in der Lichtechtheit. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**. 22—23. 1/1. Bradford. Lab. AYKROYD u. SONS. Ltd.)
PRAGER.

Louis Edgar Andes, *Über Rostschutzfarben.* Vf. veröffentlicht die Ergebnisse seiner Verss., den Wert von Rostschutzfarben auf experimentellem Wege zu erfahren. Er teilt seine Proben ein in Wetterproben, Wasserproben, Proben in Kochsalzlsgg., Proben in verd. Salzsäure und Proben in Kupfervitriollsg. Die Art der Prüfung hat sich durchaus der Verwendungsart des Anstrichs, ob unter W. etc., anzuschlieſsen. (Z. f. angew. Ch. **15**. 25—32. 14/1.)
WOY.

Maximilian Toch, *Die Zusammensetzung von Anstrichfarben und Farbstoffen.* Vf. führt die gebräuchlichsten Anstrichfarben auf, bespricht ihre Zus., Herstellung u. Produktion und legt die Vorzüge u. Nachteile dar, welche die einzelnen Farbstoffe u. die zu ihrer Verdünnung benutzten Öle hinsichtlich ihrer praktischen Verwendung aufzuweisen haben. (J. Soc. Chem. Ind. **21**. 102—5. 31/1. 1902. [20/12.* 1901.].)
HENLE.

J. Alfred Mjöen, *Über die chemische Zusammensetzung des norwegischen Holzteers.* Vf. hat einmal einen aus Sägespänen und Abfällen durch trockene Dest. in Retorten in der norwegischen Fabrik Dr. GRAM, Fredrikstad, bereiteten Holzteer (A.), sowie einen von Bauern in Gudbransdalen hergestellten Meilerteer (B.) untersucht. Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die in diesen Teeren, sowie in zwei zum Vergleich herangezogenen Teeren anderer Provenienz — C. (Buchenholzteer aus Österreich) und D. (böhmischer Fichtenteer) — enthaltenen wichtigsten Verbindungen in Prozenten.

Vf. hat bei seinen Verss. unter möglichstem Ausschluſs von Hitze, Luft und Licht gearbeitet, da durch diese Agenzien die oft sehr leicht veränderlichen Körper im Teer oxydiert und gespalten werden. Die Teere wurden daher im Vakuum destilliert, und in den verschiedenen Fraktionen einzeln, aber nach denselben, von dem Vf. näher angegebenen Verff. die in ihnen enthaltenen Körper bestimmt. Das

	Wässerige Lsg.	Aceton	Gesamt-Aldehyde u. Ketone	Essigsäure	Gesamt-Fettsäuren	Guajakol und Kreosot
A. [1])	4,45	0,4	0,8	0,36	3,64 (Essig-, Propion-, Butter-, Valeriansäure)	ca. 20,0
B. [1])	5	0,07	0,5	0,37	1,78	—
C.	7,2 (stark säurehaltig)	—	—	—	—	Guajakol 10,5
D.	3,7	—	—	—	—	Kreosot 7,5

	Gesamt-Phenole und Phenolderivate	Reten	Pech	KW-Stoffe u. andere indifferente Körper	Ester	Alkohole
A. [1])	44,7	—	20,6	22,5	—	1,0
B. [1])	21,5	4—5	10,1	46,0 [2])	1,4	—
C.	41,0	—	21,0	18,0	—	—
D.	17,0	—	29,0	40,0	—	—

[1]) Beide Teersorten enthielten weder N-Basen, noch S-Verbb.; ungesättigte Verbb. (außer Allylalkohol) machten sich durch ihr Bromadditionsvermögen und ihren Geruch kennbar. Die anderen Teersorten (C. und D.) wurden nur in einzelnen Punkten zum Vergleich herangezogen.

[2]) Von diesen ca. 20% aliphatische, ca. 80% aromatische KW-stoffe.

nach dem für die Darst. von offizinellem Kreosot gebräuchlichen Verf. aus dem Teer A. bereitete Kreosot ist offenbar verschieden von dem offizinellen Buchenholzteerkreosot, dürfte aber — die Prüfung darüber ist noch nicht abgeschlossen — diesem an therapeutischem Wert nicht nachstehen. Teer A., D. 1,07, unterscheidet sich von dem in Norwegen viel gebrauchten finnischen Teer außer durch seine Farbe und Konsistenz durch seinen penetranten unangenehmen Geruch, den Vf. auf seinen größeren Gehalt an wasserlöslichen SS. zurückführt. Von diesen läßt sich der Teer zweckmäßig durch einfaches Umrühren mit der fünffachen Menge von W. befreien, wobei er eine viel weichere Konsistenz annimmt. Bei der Trockendestillation lieferte Teer A. 16,3% leichtes Holzöl und Säurewasser, sowie 56,8% schweres Holzöl, Teer B., D. 1,06, dagegen 23,8%, bezw. 60,7%, ein finnischer Teer, D. 1,05, 23,0% leichtes Holzöl, 59,2% schweres Holzöl und 10,7% Pech, ein Laubholzteer, D. 1,19, 21,6, bezw. 30,6, bezw. 43,9%. — Vf. beabsichtigt, die Unterss. über Holzteer weiter fortzusetzen und ist der Ansicht, daß man viele jetzt nutzlose Körper im Teer durch Behandlung mit höheren, bezw. niedrigeren Temperaturen in nützliche wird verwandeln können. (Z. f. angew. Ch. 15. 97—110. 4/2.) ROTH.

Bibliographie.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von **F. B. Ahrens**. Band VI. Heft 12: **Bruni, G.**, Über feste Lösungen. Stuttgart 1901. gr. 8. 54 SS. mit 4 Abbildungen. Mark 1,50. — Band VII. Heft 1 **Giesel, F.**, Über radioaktive Substanzen u. ihre Strahlen. Stuttgart 1902. gr. 8. 28 SS. mit 4 Abbildungen. Mark 1,20.

Subskriptionspreis für den vollständigen Band (12 Hefte) Mark 12.

Sollmann, T., Textbook of Pharmacology and some allied Sciences. London 1901. roy. 8. 894 pg. cloth. Mark 16,50.

Spennrath, J., Die moderne Erzeugung und Verwendung der elektrischen Energie, gemeinfaſslich dargestellt. Aachen 1901. gr. 8. VI u. 263 SS. mit 113 Abbildungen. Mark 4,50.

Travers, M. W., Experimental Study of Gases. Account of the experimental methods involved in the determination of the properties of Gases and of the more important researches connected with the subject. With a preface by W. RAMSAY. London 1901. 8. XIII and 323 pg. cloth. Mark 10,50.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 128616 vom 23/3. 1900. [15/2. 1902].

E. Haën, Hannover-List, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren.* An Stelle des für den Anhydridprozeſs bisher verwendeten *Platinasbests*, bezw. *Bimssteins* werden *Vanadinverbindungen*, insbesondere *Vanadinsäure* verwendet.

Kl. 12i. Nr. 128999 vom 14/3. 1901. [17/2. 1902].

Dietrich Morck, Wiesbaden, *Verfahren zur Auslösung des Sylvins aus Hartsalz.* Das unter dem Namen „*Hartsalz*“ bekannte sylvinhaltige Kalirohsalz wird, ohne daſs es fein gemahlen zu werden braucht, mit der gebräuchlichen Löselauge und mit Dampf unter einem Überdruck von etwa $^1/_2$ Atm. oder unter einem höheren Druck in geschlossenen Gefäſsen behandelt, wobei der *Sylvin* (*Chlorkalium*) leicht herausgelöst und der hauptsächlich aus *Steinsalz* und *Kieserit* bestehende Löserückstand in gut waschbarer (nicht schlammiger) Form verbleibt, so daſs er sich gut von der Chlorkaliumlsg. trennt, ohne viel von derselben zurückzubehalten.

Kl. 12p. Nr. 128853 vom 19/2. 1901. [17/2. 1902].

Ernst Wirth, Dortmund, *Verfahren zur Darstellung eines Nitroderivats des Carbazols.* Im Gegensatz zu den bisher bekannten Verff. der Darst. von Nitroderivaten des Carbazols wird bei dem vorliegenden Verf. bei Abwesenheit von A. gearbeitet und infolgedessen glatt in guter, fast quantitativer Ausbeute ein Nitroderivat des Carbazols erhalten, welches leicht in für technische Zwecke genügendem und einheitlichem Zustande selbst bei Verwendung unreinen Ausgangsmaterials erhalten werden kann.

Das Verf. besteht darin, daſs Nitrosocarbazol in Ggw. einer mit Salpetersäure nicht mischbaren flüssigen Substanz, wie leichtes Steinkohlenteeröl, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff u. dergl., mit Salpetersäure behandelt wird. Unter Abspaltung der Nitrosogruppe bildet sich glatt eine Nitroverb., welche nach der Elementaranalyse auf einen Carbazolkern zwei Nitrogruppen enthält. Das so erhältliche *Dinitrocarbazol* bildet ein feines, gelbes Pulver, schm. noch nicht bei 320°, l. in h. Nitrobenzol oder Anilin. Durch Reduktion mit Zinkstaub, Eisen, Zinn und Salzsäure entsteht *Diamidocarbazol*, dessen schwefelsaures Salz sich in ca. 100 Tln. h. W. löst und daraus in feinen, verfilzten Nadeln krystallisiert.

Kl. 12p. Nr. 128854 vom 29/5. 1901. [17/2. 1902].

Ernst Wirth, Dortmund, und **Heinrich Schott**, Stuttgart, *Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Dinitrocarbazols.* Die Sulfurierung des gemäſs Patent 128853 (vorstehend) erhältlichen *Dinitrocarbazols* läſst sich gut durchführen, wenn man einen gröſseren Überschuſs von Schwefelsäure verwendet und durch langsames Eintragen von Dinitrocarbazol in die Schwefelsäure dafür Sorge trägt, daſs

das Nitrocarbazol vor Beginn der sulfurierenden Wirkung der Schwefelsäure in derselben vollkommen gelöst ist. Weiter ist dafür Sorge zu tragen, daſs die Temperatur möglichst nicht über 100° steigt. Als beste Sulfurierungstemperatur hat sich die Temperatur zwischen 95—100° gezeigt. Bei dieser Temperatur und Innehaltung der angeführten Maſsregeln bilden sich gleichzeitig *Dinitrocarbazolmono-* und *-disulfosäuren*. Die letzteren entstehen namentlich bei längerem Erwärmen. Um die zur Herstellung der Azofarbstoffe weniger wertvolle Disulfosäure von der Monosulfosäure ohne Verlust der letzteren möglichst vollständig zu trennen, eignet sich am besten das Verhalten der Verbb. gegen Schwefelsäure. Während die Disulfosäuren in Schwefelsäure jeder Konzentration ll. sind, lösen sich die Monosulfosäuren nur in ganz kons. oder in sehr verd. Schwefelsäure. In einer Schwefelsäure von der D. 1,3—1,4 sind die Monosulfosäuren in der Kälte fast vollkommen unl.

Bei der Sulfurierung des Dinitrocarbazols des Patentes 128853 bilden sich zwei *Dinitrocarbazolmonosulfosäuren*, die zum Unterschiede voneinander mit α und β bezeichnet werden. Bei kurzem Erwärmen entsteht als Hauptprod. (85—90% der berechneten Menge) die α-Sulfosäure, welche durch die Schwerlöslichkeit ihrer Erdkali-, Alkali- und Ammoniaksalze charakterisiert ist. 100 Teile W. lösen bei gewöhnlicher Temperatur 2,16 Teile Ammoniaksalz, in der Hitze nur unwesentlich mehr. Durch die Schwerlöslichkeit gelingt es leicht, die α-Sulfosäure in reinem Zustande zu erhalten, indem die SS. z. B. durch Lösen in W. und Fällen mit Kochsalz in die Salze übergeführt werden.

Das gemäſs Patent 46438 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. R. 177; C. **89**. I. 855) erhältliche Dinitrocarbazol giebt anscheinend auch die α-Dinitrocarbazolmonosulfosäure, aber in schlechter Ausbeute. Das Dinitrocarbazol von VOTOCEK (vgl. C. **96**. II. 490) liefert dagegen in guter Ausbeute eine Monosulfosäure, deren Salze sich von denjenigen der α-Säure durch ihre Löslichkeit unterscheiden. 100 Teile W. lösen in der Kälte 1,68 Teile, in der Hitze 2,5 Teile des Ammoniumsalzes.

Kl. 12p. Nr. 128855 vom 28/7. 1901. [15/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 115517 vom 19/1. 1900; vgl. C. **1900**. II. 1168.)

Firma E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Pseudotropin*. Unterwirft man Pseudotropin nach den Angaben der Patentschrift 118607 (C. **1901**. I. 712) der anodischen Stromwirkung, so erleidet es im Gegensatz zu Tropin nur spurweise Oxydation, und man gewinnt auch nach Anwendung einer Strommenge, die für die Oxydation der gesamten Base theoretisch ausreichend hätte sein müssen, das angewendete Pseudotropin fast ohne Verlust zurück.

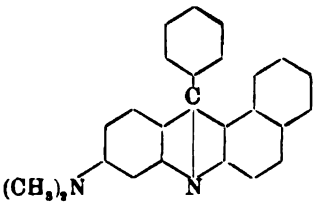
Dieses verschiedene Verhalten des Tropins und des Pseudotropins gegenüber anodischem Sauerstoffe ermöglicht es, bei dem Verf. des Patents 115517 (C. **1900**. II. 1168) direkt vom Tropin auszugehen, ohne das zu Pseudotropin zu reduzierende Tropinon im besonderen Prozesse gemäſs den Angaben der Patentschrift 118607 fertig darzustellen. Man elektrolysiert *Tropin* in einer diaphragmenlosen Zelle in saurer Lsg. Das sich an der Anode bildende Tropinon wird kathodisch sofort wieder zu *Pseudotropin* u. Tropin reduziert. Das letztere beginnt den Kreislauf von neuem, das gebildete Pseudotropin jedoch wird anodisch nicht wieder angegriffen. Es reichert sich daher der Elektrolyt fortwährend mit Pseudotropin an, bis er nur noch solches enthält.

Kl. 22a. Nr. 128618 vom 20/11. 1900. [15/2. 1902].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von blauen Safraninazofarbstoffen*. Durch Kombination der Diazoverbb. der unsymmetrischen *Dimethyl-* oder *Diäthylsafranine* mit *Monomethylanilin* in saurer Lsg. werden sehr wertvolle Farbstoffe erhalten, die gebeizte Baumwolle in reinen, blauen bis grünblauen Nüancen anfärben und durch gute Echtheitsgrade ausgezeichnet sind (vgl. BEYER u. KEGEL, Monit. scientif. **1886**. 984).

Kl. 22b. Nr. 128754 vom 1/3. 1901. [15/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 104667 vom 7/7. 98.; vgl. I. Zus.-Pat. Nr. 108273; s. C. **1900**. I. 1080.)

Fritz Ullmann, Genf, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Naphtakridinreihe.* Naphtakridinfarbstoffe der durch das Haupt- u. das Zus.-Pat. 108273 bekannten Art werden erhalten, wenn man in dem Verf. des Pat. 127586 (Zus. zu Pat. 108273) das *m-Toluylendiamin* durch alkylierte m-Diamine ersetzt; beim Behandeln derselben mit *Benzaldehyd* und *β-Naphtol* werden darnach in der Amidogruppe alkylierte *Amidophenylnaphtakridine* erhalten, welche eine rötere Nüance als die der genannten Patentschriften zeigen. Dem Phenyldimethylamidonaphtakridin kommt nebenstehende Formel zu. Von *Alkyl-m-diaminen* werden verwendet: Das *Dimethyl-m-phenylendiamin*, das *2-Methyl-m-toluylendiamin*, das *2-Äthyl-m-toluylendiamin*, das *2-Dimethyl-m-toluylendiamin*, das *2-Diäthyl-m-toluylendiamin* und das *2-Benzyl-m-toluylendiamin*. Von diesen sind die drei ersten bereits in der Patentschrift 67126 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 461 und C. **93**. I. 1054) erwähnt; das 2-Methyl-m-toluylendiamin ist aufserdem noch von GNEHM (LIEBIG's Ann. **304**. 106), das 2-Äthyl-m-toluylendiamin von MAC CALLUM (Journ. of the Chem. Soc. **67**. 247) beschrieben worden. Die *2-Dialkyl-m-toluylendiamine* werden nach MAC CALLUM und von GNEHM (l. c.) durch Nitrierung der entsprechenden alkylierten o-Toluidine und darauffolgende Reduktion gewonnen: Schwach gefärbte Fll., Kp. über 280° unter schwacher Zers. und Dunkelfärbung. Das *2-Benzyl-m-toluylendiamin* wird durch Benzylieren von *4-Nitrotoluidin* und nachfolgende Reduktion erhalten. Das *Nitrobenzyltoluidin* bildet gelbe Blättchen. F. 124°, das *Benzyl-m-toluylendiamin* weifse, in W. wl. Nadeln, F. 62°.



Kl. 22d. Nr. 128659 vom 19/3. 1901. [15/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 126964 vom 19/3. 1901.; s. S. 152.)

Joh. Rud. Geigy & Co, Basel, *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Farbstoffen aus m-Toluylendiamin und Phtalsäure.* Das Verf. des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, dafs jetzt gleiche Moleküle m-Toluylendiamin (bezw. ein bei der Rk. in diese Base übergehendes Nitrotoluidin) und Phtalsäureanhydrid, bezw. die entsprechenden Phtalylverbb. mit Alkalipolysulfiden bei höherer Temperatur verschmolzen werden.

Kl. 22e. Nr. 128660 vom 14/3. 1901. [12/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 121837 vom 21/7. 1900; vergl. I. Pus.-Pat. 127245; s. S. 154.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe.* Das Verf. des Haupt-, bezw. des früheren Zusatzpatents wird dahin abgeändert, dafs an Stelle von *α-Methyl-* oder *α-Phenylindol*, bezw. von deren im Benzolkern in p-Stellung zum Imidkohlenstoff alkylierten oder halogensubstituierten Derivaten hier die am Stickstoff alkylierten Derivate der genannten Indolkörper verwendet werden. Besonders werden genannt:

1. *Pr1n-2-Dimethylindol*, $C_6H_4\langle^{N\cdot CH_3}_{CH}\rangle C\cdot CH_3$, LIEBIG's Ann. **236**. 153.
2. *Pr1n-Methyl-2-phenylindol*, $C_6H_4\langle^{N\cdot CH_3}_{CH}\rangle C\cdot C_6H_5$, LIEBIG's Ann. **236**. 155.
3. *B3-Pr1n-2-Trimethylindol*, $CH_3\cdot C_6H_3\langle^{N\cdot CH_3}_{CH}\rangle C\cdot CH_3$, dargestellt nach der LIEBIG's Ann. **236**. 153 angegebenen Methode unter Verwendung von unsymmetrischem

Methyl-p-tolylhydrazin und *Aceton*; mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig; in w. und k. Lg. all.; aus verd. A. farblose, kleine Blättchen; F. 56—57°.

4. *B_3-Pr_{1n}-Dimethyl-2-phenylindol*, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \overset{N \cdot CH_3}{CH} > C \cdot C_6H_5$, dargestellt nach der Liebig's Ann. **236**. 155 angegebenen Methode unter Verwendung von unsymmetrischem Methyl-p-tolylhydrazin und *Acetophenon*; mit Wasserdämpfen schwer flüchtig; aus 90%ig. A. in farblosen, glänzenden Blättchen; F. 124°; aus w. Lg. korallenförmige Krystallaggregate.

5. *B_3-Chlor-Pr_{1n}-2-dimethylindol*, $Cl \cdot C_6H_3 \langle \overset{N \cdot CH_3}{CH} > C \cdot CH_3$, dargestellt nach der Liebig's Ann. **236**. 153 angegebenen Methode unter Verwendung von Aceton und unsymmetrischem *Methyl-p-chlorphenylhydrazin*, welches aus dem Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2460 beschriebenen *Nitrosamin des Monomethyl-p-chloranilins* durch Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure gewonnen wird. Das Indol ist mit Wasserdampf schwer flüchtig, aus 80%ig. A. feine Blättchen von angenehmem Geruch; F. 67°.

6. *B_3-Chlor-Pr_{1n}-methyl-2-phenylindol*, $Cl \cdot C_6H_3 \langle \overset{C \cdot CH_3}{CH} > C \cdot C_6H_5$. Aus h. A. kleine gelbliche Krystalle. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A. F. 109°.

7. *Pr_{1n}-Äthyl-2-methylindol*, $C_6H_4 \langle \overset{N \cdot C_2H_5}{CH} > C \cdot CH_3$. Liebig's Ann. **242**. 362; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2476; durch Äthylieren von Pr-2-Methylindol (Methylketol) (l. c.) oder aus dem Hydrazon des Acetons mit unsymmetrischem Äthylphenylhydrazin nach Liebig's Ann. **236**. 153.

8. *Pr_{1n}-Äthyl-2-phenylindol*, $C_6H_4 \langle \overset{N \cdot C_2H_5}{CH} > C \cdot C_6H_5$. Zur Vereinigung des unsymmetrischen *Äthylphenylhydrazins* mit Acetophenon ist längeres Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich. Aus wenig w. Lg. rhombische, derbe, durchsichtige Krystalle von schwach bräunlicher Farbe, die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Lg. verschwindet. F. 86°; aus A. feine, farblose Nadeln.

9. *B_3-Methyl-Pr_{1n}-äthyl-2-methylindol*, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \overset{N \cdot C_2H_5}{CH} > C \cdot CH_3$, aus Aceton u. unsymmetrischem Äthyl-p-tolylhydrazin; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; gelbliches Öl, welches beim Erkalten erstarrt; aus wenig Sprit farblose Krystalle. F. 47°.

10. *B_3-Methyl-Pr_{1n}-äthyl-2-phenylindol*, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \overset{N \cdot C_2H_5}{CH} > C \cdot C_6H_5$, aus Acetophenon und unsymmetrischem Äthyl-p-tolylhydrazin. Aus A. farbloses Krystallpulver, welches sich an der Luft schwach rosa färbt. F. 72°.

11. *B_3-Chlor-Pr_{1n}-äthyl-2-methylindol*, $Cl \cdot C_6H_3 \langle \overset{N \cdot C_2H_5}{CH} > C \cdot C_6H_5$, aus dem (aus dem *Nitrosamin des Monoäthyl-p-chloranilins* durch Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure erhaltenen) *unsymmetrischen Äthyl-p-chlorphenylhydrazin* u. Aceton. Ziemlich schwer flüchtiges, beim Erkalten sehr bald erstarrendes Öl; aus wenig w. Lg. farblose, rhombische Täfelchen von anisartigem Geruch. F. 74°.

12. *B_3-Chlor-Pr_{1n}-äthyl-2-phenylindol*, $Cl \cdot C_6H_3 \langle \overset{N \cdot C_2H_5}{CH} > C \cdot C_6H_5$, aus demselben Hydrazin wie bei dem unter 11. angegebenen Indolderivat und Acetophenon; aus A. amorphes, gelbliches Pulver; F. 107° unscharf.

Sämtliche oben genannte Indole zeigen die Fichtenspanreaktion, u. zwar färben

die Derivate des Pr_2-(α-)Methylindols blaurot, die des Pr_2-(α-)Phenylindols violett. — Für die Darst. der Farbstoffe ist zu bemerken, daſs bei der Kondensation der im Haupt- und Zusatzpatent genannten Ketone, Thioketone und Auramine mit den hier angeführten Derivaten des α-Phenylindols stets ein gröſserer Salzsäurezusatz zum Reaktionsgemisch notwendig ist, als bei der Kuppelung mit den Derivaten des α-Methylindols.

Kl. 22e. Nr. 128726 vom 8/6. 1900. [14/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 123613 vom 11/1. 1900; vgl. C. **1901**. I. 875.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen mittels aromatischer Amidobenzylbasen.* In gleicher Weise wie die im Hauptpatent genannten *Amidobenzylanilinbasen* wirken gemäſs vorliegendem Zus.-Pat. noch folgende Basen verändernd auf gewisse Farbstoffe ein: Das *p-Amidobenzylpyridinchlorid* und dessen Salze, ferner die aus demselben durch Behandeln mit Alkali oder Natriumacetat nach LELLMANN & PEKRUN (LIEBIG's Ann. **259**. 57) erhältliche, bei ca. 280° schmelzende Base u. der aus *p-Nitrobenzylchlorid* mittels Reduktion nach THIELE & WEIL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1650) erhältliche basische Körper $C_{28}H_{28}N_4$ vom F. 110—115° und sein Wasseradditionsprodukt.

Kl. 38h. Nr. 129003 vom 11/4. 99. [18/2. 1902].

D. H. Straschun, Warschau, *Verfahren zum Imprägnieren von Holz.* Das Holz wird in einem Behälter einer solchen Luftverdünnung (0,01 Atm.) ausgesetzt, daſs dadurch allein die Feuchtigkeit aus den Holzporen entfernt u. diese völlig geöffnet werden, so daſs die Imprägnierfl., allein durch den Atmosphärendruck gleichmäſsig verteilt, in sämtliche Poren eingedrückt werden kann.

Kl. 39b. Nr. 128956 vom 21/3. 1901. [18/2. 1902].

Zühl & Eisemann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen.* An Stelle des Camphers sollen die Mono-, bezw. die Polyhalogensubstitutionsprodd. der aromatischen KW-stoffe (*Di-, Tri-, Tetra-, Penta-* u. *Hexachlorbenzol, Chlornaphtalin* etc.) verwendet werden.

Kl. 40a. Nr. 128918 vom 14/9. 1900. [17/2. 1902].

Henri Albert Cohn, Paris, u. **Edmond Geisenberger**, Chêne-Bourg (Schweiz), *Verfahren zum Trennen der bei dem Auslaugen von Erzen mit Salzsäure erhaltenen Chloride durch Abkühlung.* Die Metallchloridlagg. (Kupfer-, Blei-, Eisen-, Zink-, Nickelchlorid) werden einer stufenweisen Abkühlung (bis zu 26 u. 30° unter 0) unterworfen, wobei eine fraktionierte Abscheidung der genannten Chloride erfolgen soll.

Kl. 53i. Nr. 129064 vom 24/2. 1900. [19/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 128124 vom 7/2. 1900; s. S. 448.)

Wilhelm Holtschmidt, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung entfärbten Eiweiſses.* Um aus hornartig eingetrocknetem Eiweifs, bezw. solchen eiweifshaltigen Materialien entfärbtes Eiweifs zu gewinnen, wird das Verf. des Hauptpatents dahin abgeändert, daſs der Zusatz der erweichend u. der oxydierend wirkenden Reagenzien in k., bezw. lauwarmem Zustande gleichzeitig erfolgt.

Kl. 89k. Nr. 127723 vom 8/2. 1901. [20/2. 1902].

Eugène Leconte u. **Compagnie electro-sucrière**, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Stärke, besonders Reisstärke, mittels Alkalilaugen und des elektrischen Stroms.* Die stärkehaltigen Stoffe, besonders Reis, werden ungemahlen, als Korn, stufenweise mit immer schwächeren alkal. Lagg. behandelt und darauf, nach dem Mahlen, der Einw. eines *elektrischen Gleichstroms oder Wechselstroms* in einer alkal. Fl. unterworfen, durch welche Prozesse eine intensive Reinigung der Stärke bewirkt werden soll.

Schluſs der Redaktion: den 17. Februar 1902.

Von **R. FRIEDLAENDER & SOHN** in **Berlin, NW., Carlstr. 11**

sind in sauberen und vollständigen Exemplaren zu beziehen:

Annalen d. Physik u. Chemie 1790—1895. Vollständige Reihe: Journal d. Physik v. Gren, Annalen d. Physik v. Gilbert, Poggendorff, Wiedemann, mit allen Supplem.-Bdn., Beiblättern u. Registern. Gutes Exemplar, in wohlerhaltenen Einbänden. ℳ 3600.—

Annales de Chimie et de Physique. Paris. Depuis le commencement en 1789 jusqu'en 1893 incl., les 6 séries avec toutes les tables, en 341 volumes. Exemplaire complet. ℳ 2400.—

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Vollständig von Beginn an, 1868—1898 incl., mit 3 Generalregistern. Geb. u. br. Originalausgabe (kein Nachdruck). ℳ 900.—

Einzelne Bände und Serien sind ebenfalls vorräthig.

Berichte über d. Versammlgn. der Vereinig. bayerischer Vertreter der angew. Chemie, herg. v. Hilger, Kayser, List u. a. J. 1884—1892. 9 Hefte. Nürnberg u. Berlin 1884—93. gr. 8. ℳ 24.—

Bulletin de la Société Chimique et Répertoire. Paris. 1858—1893 compl. ℳ 850.—

Chemical News, ed. by W. Crookes. Vol. 1—40. 1860—79. 4. bd. ℳ 280.—

Chemical Society. Memoirs and Proceedings of the Chem. Soc. 3 vols cplte. 1841—48. London. 8. Lwdb. ℳ 170.—

— Journal and Proceedings of the Chemical Society of London for 1870—1893 incl. With Index. ℳ 320.—

Chemisches Centralblatt. 1830—1897 incl. Vollständiges Expl. ℳ 680.—

Dingler's Polytechnisches Journal. Compl. von Beginn an. Band 1—260. 1820—1885. Mit allen Tafeln und Registern. (2000 ℳ.) gebd. u. brosch. ℳ 700.—

Forschungsberichte über Lebensmittel und forense Chemie. 4 Bde. complt. 1893—97. ℳ 45.—

Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie. Bd. 1—30. 1862—91 m. 3 Reg.-Bdn. Gebd. ℳ 225.—

Gazzetta Chimica Italiana. Vol. 1—24. 1871—94. (480 ℳ.) ℳ 250.—

Jacobsen's Chem.-techn. Repertorium. Jahrg. 1—22, m. 4 Reg. Berl. 1862 bis 1885. geb. (210 ℳ.) ℳ 80.—

Jahresbericht der reinen Chemie, von Staedel. 9 Bde. 1874—83. (112 ℳ.) ℳ 36.—

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, von Berzelius, Liebig, Kopp u. s. w. Von Beginn an: 1822—1885. 67 Bde. m. 4 Reg. geb. ℳ 680.—

Journal für praktische Chemie. Neue Folge von H. Kolbe und u. E. v. Meyer. Bd. 1—54. 1870—1896 incl. Vollständig, gleichmässig gebunden. ℳ 450.—

Liebig's Annalen der Chemie, herausg. von Liebig u. Wöhler, mit Geiger u. Liebig's Magazin. Cmplt. 1822—1898 incl. mit allen Suppl.-Bdn. u. Registern. geb. Vollständ. Exemplar, in Originaldruck. ℳ 3500.—

Liebig u. Kopp: Jahresbericht der Chemie. Jahrg. 1—40. Giessen und Braunschw. 1847—1890 m. 3 Registerbdn. Cplt. geb. u. br. ℳ 620.—

Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie. Bd. 1—42, für 1855—1896. Mit 3 Registern. Cplt. (768 ℳ.) ℳ 440.—

Zeitschrift für Chemie, Physik u. s. w. Herausg. von Erlenmeyer, Kekulé, Cantor, Fittig u. A. 14 Bde. Cplt. 1858—71 incl. ℳ 320.—

Zeitschrift f. analytische Chemie v. Fresenius. Bd. 1—30. Jahrg. 1862—1891 m. Suppl. u. Registern. geb. ℳ 225.—

Zeitschrift für angewandte Chemie v. F. Fischer. 1887—97. ℳ 110.—

Zeitschrift f. physikalische Chemie herausgegeben von Ostwald und Van't Hoff. Bd. 1—25. 1887—98. ℳ 480.—

Zeitschrift des Vereins f. Rübenzuckerindustrie v. Scheibler u. Stammer. Bd. 1—48 m. 4 Regist. 1850—1898. Cplt. (2200 ℳ.) ℳ 1200.—

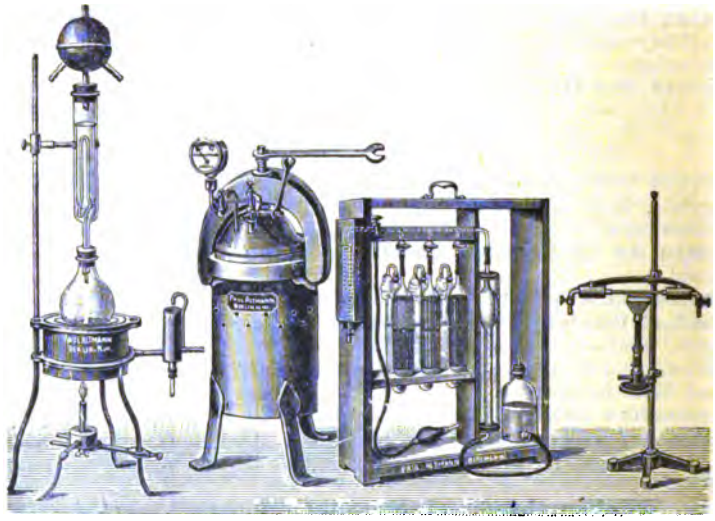
Zeitschrift, Neue, für Rübenzuckerindustrie von Scheibler, enthält alle Patentschriften etc. Bd. 1—41 incl. mit Reg. 1878—99. 4, mit vielen Tafeln. (1027 ℳ.) ℳ 185.—

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin,** NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur - Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Wichtig bei Capitalsanlagen ist die

Berliner Finanz- und Handelszeitung

XIII. Jahrgang **Berlin SW.,** Hafenplatz 4 *XIII. Jahrgang*

best informirtes, dreimal wöchentlich erscheinendes Finanzblatt.
Anfragen der Abonnenten über in- u. ausländische Werthpapiere werden im „Briefkasten" eingehend beantwortet.
Abonnementspreis Mark 5.00 pro Quartal.

Die Zeitung wird einen ganzen Monat hindurch auf Verlangen gratis und franco zugesandt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: F. Schneider, Berlin.

Nr. 11.
S. 613—692.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. P. Haack, Neuerung an Wasserstrahlluftpumpen 613. — R. Abegg, Ein einfacher Flüssigkeitswiderstand zum Laboratoriumsgebrauch 613. — Walter Burstyn, Regulierventil für flüssige Kohlensäure 613. — Ferdinand Kryč, Universalmultiextraktor 614. — Walter Burstyn, Druckregulator für die Vakuumdestillation im Laboratorium 614. — William T. Mather, Ein neuer Apparat zur Bestimmung der relativen Ionengeschwindigkeiten etc. 615. — Franz Möller, Eine zur Unters. der Dichte äußerst verdünnter Lösungen geeignete Form des Dilatometers 616.

Allgemeine und physikalische Chemie. Hugo Kauffmann, Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen Teslaströme 617. — G. Oddo, Bestimmung des Molekulargewichts etc. 617. — J. J. Kanonnikow, Über die wahre Dichte chemischer Verbb. etc. 618. — Heinrich Biltz, Zur Kenntnis des Periodensystems der Elemente 618. — W. R. Innes, Der Einfluß der Temperatur auf Association in Benzollösung etc. 620. — W. H. Perkin sen., Die magnetische Drehung von Ringverbb.; Campher, Limonen, Carven, Pinen etc. 621. — B. D. Steele u. R. B. Denson, Die Überführungszahl sehr verdünnter Lösungen 621. — J. S. Lumsden, Das Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und seiner gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen 622. — J. W. Mellor u. W. R. Anderson, Vereinigung von Wasserstoff und Chlor 622.

Anorganische Chemie. A. Gutbier, Atomgewicht des Tellurs 623. — L. Moeser und W. Eidmann, Zur Kenntnis des Borstickstoffs 623. — P. Melikow u. P. Klimenko, Einwirkung von unterchloriger Säure auf Praseodymdioxyd 624. — K. A. Hofmann und F. Zerban, Über radioaktives Thor 624. — Alfred Ditte, Krystallisation des Chromsesquioxyds 624. — Italo Bellucci, Über das Platintetrajodid 625. — W. N. Hartley, Eine Unters. über die Zusammensetzung von sprödem Platin 625. — John Alexander Mathews, Konstitution binärer Legierungen 625.

Organische Chemie. Wilhelm Wislicenus u. Willy Stoeber, Einwirkung von Methylalkohol auf Salze schwacher Säuren 626. — C. R. Marshall und J. H. Wigner, Konstitution gewisser organischer Nitrate 627. — Giuseppe Siboni, Kakodylsäure etc. 628. — K. Krassuski, Zur Bildung der Aldehyde und Ketone aus Halogenverbb. der Äthylen-

kohlenwasserstoffe 628. — Ch. Moureu u. H. Desmots, Kondensation der wahren Acetylenkohlenwasserstoffe mit den Aldehyden: Synthese sekundärer Alkohole mit Acetylenverbb. 629. — J. S. Lumsden, Die Löslichkeit der Calciumsalze der Säuren der Essigsäurereihe 629. — A. Ssolonina, Darstellung von ungesättigten, einbasischen γ-δ-Säuren 629. — N. Zelinsky und D. Alexandrow, Über Methylcyklohexylmalonsäure etc. 630. — Gust. Komppa, Über die Bromtrimethylbernsteinsäure etc. 630. — E. Hoyer, Zur Kenntnis der Anhydride der aliphatischen α-Aminocarbonsäuren 631. — A. Agrestini, Über einige Reaktionen des Alloxans und des Alloxantins 631. — C. Graebe, Stereochemie des Benzols 632. — S. F. Acree, Konstitution des Phenylurazols 633. — Theodor Posner, Zur Kenntnis der Disulfone 635. — P. Brenans, Über einige jodierte Phenole 638. — K. Auwers und A. Sigel, Konstitution der Oxydationsprodukte halogenierter Pseudophenole 638. — K. Auwers, Über Chinole etc. 642; Über das Nitroketon etc. 645. — K. Auwers und F. Winternitz, Über cyklische Ketone aus Chloroform etc. 646. — Th. Zincke, Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride 648. — Th. Zincke u. K. Wiederhold, Einwirkung von Brom auf Tetrachlor-p-kresolpseudobromid etc. 651; Einwirkung von Brom auf p-Kresol: Substitutionsprodukte und Pseudobromide des p-Kresols 652. — Th. Zincke u. E. Tripp, Über Tribrom-as-m-xylenolpseudodibromid 655. — Carl Andree, Über Kondensation einiger Aldehyde mit Methyl- und Äthylamin etc. 656. — M. Conrad u. H. Reinbach, Über Anilinomalonsäureester etc. 657. — P. Genvresse, Einwirkung der krystallisierten Arsensäure auf Pinen 659. — M. O. Forster, Überführung von 1-Hydroxycamphen in β-Halogenderivate des Camphers 659. — Theodor Posner, Über einige schwefelhaltige Derivate des Benzoins 660. — F. S. Kipping, Zerlegung des Trimethylhydrindoniumhydroxyds etc. 661; Zerlegung der Methylbenzylessigsäure etc. 661; d-Methylhydrindon 661. — A. Lapworth u. W. H. Lenton, Optischaktive Methylbenzylessigsäure 662. — G. Schwabbauer, Einwirkung von Methyl- und Äthylamin auf Furfurol etc. 662. — J. Boes, Ein weiteres Vorkommen des Indols 663. — A. Michaelis, Über Thio- und Selenoantipyrin etc. 663. — G. Pellizzari, Formel des Triazols 668. — S. Ruhemann und H. E. Stapleton, Tetrazolin 668. — E. Thorausch, Kondensation des α'-Phenyl-α-methylpyridins mit Aldehyden 668. — A. Soldaini, Zersetzungsprodukte des d-Lupanins von Lupinus albus 669. — K. A. H. Mörner, Zur Kenntnis der Bindung des Schwefels etc. 669.

Physiologische Chemie. A. Schulte im Hofe, Studien über den Gehalt der Indigofera tinctoria an Indikan, sowie über die Gewinnung des Indigos 672. — N. Bocarius, Zur Kenntnis der Substanz, welche die Bildung von Florence'schen Krystallen bedingt 672. — Alide Grutterink und Cornelia J. de Graaff, Darstellung einer krystallinischen Harnalbumose 673. — J. König und Fr. Reinhardt, Ausnutzung der Pentosane beim Menschen 673. — Emil Fromm und Paul Clemens, Über das Schicksal cyklischer Terpene und Campher im tierischen Organismus 674. — Karl Cerný, Vorkommen von Arsen im tierischen Organismus 674.

Gärungschemie und Bakteriologie. C. Gorini, Säurebildende Bakterien der Milch 675. — Franz Schardinger, Gärprodukte eines schleimbildenden Bacillus in Rohrzuckerlösungen etc. 675. — A. Pfuhl, Über Lysoform etc. 675.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. V. Storch, Über ein sog. neues Verfahren zur Erkennung erhitzt gewesener Milch 676. — N. Gerber u. P. Wieske, Die hohe Bedeutung der Nitratreaktion hinsichtlich der Milchhygiene etc. 676. — Arthur Kirsten, Abnahme des Säuregrades der Milch 677. — Orla Jensen, Studien über das Ranzigwerden der Butter 678.

Mineralogische und geologische Chemie. A. Lacroix, Sekundärer Anatas 678. — H. Arsandaux, Mineralien aus der Umgebung von Brassac 678; Eisenhaltiger Turmalin von Avegron 678. — F. W. Clarke und G. Steiger, Einwirkung von Ammoniumchlorid auf gewisse Silikate 679. — H. L. Wells und S. L. Penfield, Ein neues Vorkommnis von Sperrylit 680. — E. Hussak, Über Chalmersit, ein neues Sulfid der Kupferglanzgruppe von der Goldmine „Morro Velho" in Minas Geraes, Brasilien 680. — A. Lacroix, Über die Zinnlagerstätten von Hin-Boun (Laos) 681. — M. Dittrich, Chemisch geologische Unters. über Absorptionserscheinungen bei zersetzten Gesteinen 681. — Ferencz Jüttner, Kritisches zur physikalisch-chemischen Unters. der Mineralwässer 681.

Analytische Chemie. Walter Bräutigam, Ein Beitrag zur Honigprüfung 681. — H. Steudel, Eine neue Methode zum Nachweis von Glucosamin etc. 682. — J. C. Berntrop, Bestimmung des Fettgehaltes von Weizenbrot etc. 683. — W. Fahrion, Die Fettanalyse im Jahre 1901 683.

Bibliographie 683. — **Patente** 686.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. Nr. 11. 12. März.

Apparate.

P. Haack, *Neuerung an Wasserstrahlluftpumpen.* Dem Wasserzuleitungsrohr ist ein oben geschlossenes Manometerrohr (s. Fig. 51) aufgesetzt, in dem die Luft je nach dem Druck des zur Pumpe strömenden W. zusammengedrückt wird. Mit Hilfe dieser Vorrichtung kann ohne Barometer stets eine annähernd gleiche Luftverdünnung eingehalten werden. Außerdem wird eine Ersparnis an W. erzielt, da der Leitungshahn nur bis zur Erreichung eines als zweckmäßig erkannten Drucks geöffnet zu werden braucht. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 5. 42—43. 21/1. Ref. BERSCH.) MACH.

R. Abegg, *Ein einfacher Flüssigkeitswiderstand zum Laboratoriumsgebrauch* (Fig. 52). Nach einem von NERNST angegebenen Prinzip verwendet der Vf. den leicht regulierbaren Widerstand zur Reduktion hoher Spannungen. Die Elektroden E_1 und E_2 befinden sich in getrennten Schenkeln, damit nicht bei Gasentw. eine Widerstandsvermehrung eintreten kann. Durch Verschieben des Glasstabs G in der Korkscheibe K kann man die Länge des hauptsächlich den Widerstand bedingenden ringförmigen Teils W_1, W_2 beliebig variieren. Der Hahn H gestattet das Ausprobieren der bequemsten Füllung. Man kann den Widerstand des App. durch Wahl verschiedener Fll. zur Füllung in weiten Grenzen variieren. (Z. f. Elektrochemie 8. 43—44. 16/1. Breslau.) BODLÄNDER.

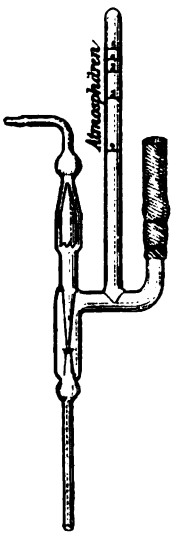


Fig. 51.

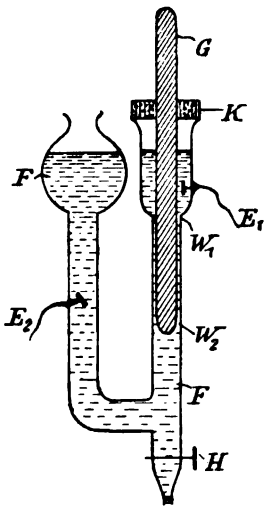


Fig. 52.

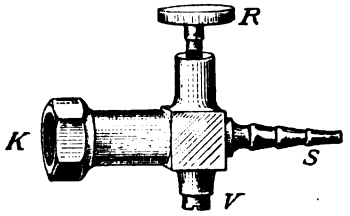


Fig. 53.

Walter Burstyn, *Regulierventil für flüssige Kohlensäure.* Das in Fig. 53 abgebildete Regulierventil, welches bei K an das Gewinde des Cylinders angeschraubt wird, gestattet die Entnahme eines durch die Schraube R beliebig fein regulierbaren Kohlensäurestromes; diese Schraube preßt ein zwischengelegtes Stückchen Leder, Klingerit oder dergl., oder auch eine Stahllagerkugel gegen eine enge Ausströmungsöffnung, die andererseits durch eine Bohrung mit K verbunden ist. V ist eine Ver-

schlufsschraube) *S* der Schlauchansatz. Eine eigentliche Reduktion des ca. 50 Atm. betragenden Druckes der fl. Kohlensäure findet selbstverständlich nicht statt; man wird daher mitunter ein Sicherheitsventil anwenden wollen, welches für geringe Drucke einfach aus einem abgezweigten und entsprechend tief unter W. oder Quecksilber getauchten Rohre bestehen kann.

Das gesetzlich geschützte Regulierventil ist bei KARL WOYTAČEK, Wien IX, Frankgasse 6, erhältlich. Es wurde insbesondere zu dem Zwecke konstruiert, um die flüssige Kohlensäure als Betriebskraft für automatische Quecksilberluftpumpen verwenden zu können. Die Beschreibung der letzteren soll in der nächsten Zeit erfolgen. (Österr. Chemiker-Ztg. 5. 2. Wien II. Chem. Univ.-Lab.) ARENDT.

Ferdinand Kryč, *Universalmultiextraktor*. Derselbe (Fig. 54) ist aus Glas, sein Aussehen, sowie seine Verwendung sind aus der Abbildung leicht ersichtlich. In derselben wurden nur zwei Extraktionsapp. miteinander kombiniert gezeichnet, um dieselbe nicht undeutlich zu machen. Selbstverständlich können auf gleiche Art drei und vier Extraktionsapparate miteinander in der gezeichneten Weise gemeinsam verbunden werden. Die Dämpfe des Extraktionsmittels sammeln sich in einem mittleren Rohre *r*, das unten eine Siebplatte *s* enthält und mit Glasperlen gefüllt ist, um möglichst wenig Dämpfe in den, besonders bei Ätherextraktionen, sehr lang gewählten Kühler übergehen zu lassen. Die Vorteile dieses App., der je nach der Kombination zwei, drei oder vier einzelne Extraktionsapparate ersetzt, sind die folgenden: Man kann ev. vier verschiedene Substanzen, allerdings nur mit demselben Extraktionsmittel gleichzeitig extrahieren und fängt die Extraktlsg. jeder einzelnen Substanz gesondert auf. Man benötigt nur einen einzigen Kühler, sowie nur ein gemeinsames Wasserbad.

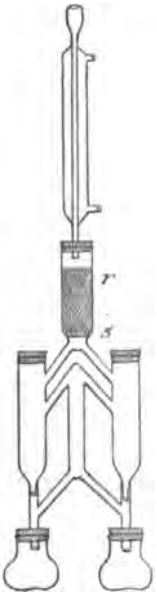


Fig. 54.

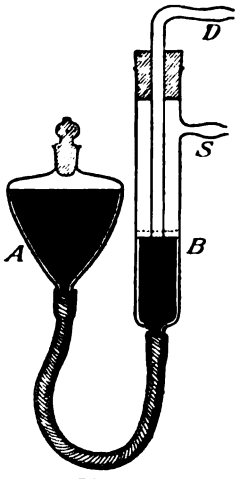


Fig. 55.

Dieser App., dessen Name u. Konstruktion gesetzlich geschützt sind, kann auf Bestellung in der Kombination von zwei, drei oder vier Extraktionsapparaten miteinander von KARL WOYTAČEK, Wien IX, Frankgasse 6, bezogen werden. (Österr. Chemiker-Ztg. 5. 2. Wien.) ARENDT.

Walter Burstyn, *Druckregulator für die Vakuumdestillation im Laboratorium*. Die unvermeidlichen Druckschwankungen, welche bei Vakuumdestillationen auftreten, bewirken entsprechende Variationen der Kpp. und erschweren sowohl die genaue Feststellung letzterer, als auch die scharfe Trennung einzelner Fraktionen.

Der im Nachfolgenden beschriebene App., welchen man „*Manostat*“ nennen könnte, soll dazu dienen, den Druck im Destillierapparat innerhalb gewisser Grenzen automatisch konstant zu erhalten. Man kann ihn am bequemsten aus zwei durch einen Vakuumschlauch miteinander verbundenen Glasgefäßen *A* und *B* (siehe Fig. 55) zusammenstellen, welche bis zu den gezeichneten Linien mit Quecksilber gefüllt werden.

Bei *S* u. *D* wird die Saugpumpe, bezw. der Destillierapp., angeschaltet. Bevor man zu evakuieren beginnt, wird der Stöpsel des Gefäßes geöffnet, dasselbe durch Senken ganz mit Quecksilber gefüllt und unter Vermeidung von Luftblasen wieder mit dem Stöpsel verschlossen. So, wie man bei der nun folgenden Evakuierung ein zum Destillieren genügendes Vakuum (z. B. 20 mm) erreicht hat, hebt man *A*, bis die Quecksilberoberfläche in *B* das untere Ende des Rohres *D* berührt, wobei sich in *A* ein torricellisches Vakuum bildet. Wenn jetzt die Pumpe weiter saugt, z. B. bis 15 mm, bewirkt dies eine Niveauverschiebung des Quecksilbers um 5 mm (bis zu den punktierten Linien); der Druck im Destillierapparat bleibt aber dennoch unverändert, da die jetzt dazwischenliegende Quecksilbersäule von 5 mm die Druckdifferenz ausgleicht. Sowie aber der Druck im Destillierapparat durch Gasentw. oder Luftzutritt auf mehr als 20 mm steigt, kann der Überschuſs von der Pumpe abgesaugt werden. Ein Vakuumreservoir (Druckflasche) wird gleichzeitig entbehrlich, u. es ist im Gegenteil günstiger, das Volum zwischen Manostat und Pumpe möglichst klein zu wählen.

Wenn man unter Benutzung von Quecksilberpumpen bei einem Vakuum von 5 mm u. darunter destilliert, macht sich der Einfluſs von Druckschwankungen noch stärker geltend; hier empfiehlt es sich, zur Erzielung gröſserer Genauigkeit den Monostat anstatt mit Quecksilber mit dem ca. 15-mal leichteren Paraffinöl zu füllen; die Dampftension desselben kommt nicht in Betracht. (Österr. Chemiker-Ztg. 5. 55 bis 56. 1/2. Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) ARENDT.

William T. Mather, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung der relativen Ionengeschwindigkeiten; nebst einigen Ergebnissen für Silberionen.* Es kam dem Vf. in erster Linie darauf an, die Vermischung der Lagg. an Anode und Kathode zu vermeiden u. die Möglichkeit zu haben, die beiden Lagg. gut getrennt voneinander für die Analyse aufzufangen. Zugleich sollte die Flüssigkeitsmenge genügend groſs sein, damit die Untersuchungsfehler einen geringen Einfluſs üben. Die Elektrolysierzelle (Fig. 56) bestand aus den Röhren *A* u. *B* von 2 cm Durchmesser und 18 cm Länge, deren oberer, auf 0,5 cm verengter Teil 6 cm lang war u. eine Millimeterteilung trug. Die Röhren waren durch ein U-Rohr von 0,5 cm Weite mit Hahn *S* von weiter Bohrung verbunden. Durch die Glasstopfen *G* und *H* wurden die Zuleitungsdrähte für die Silberelektroden mittels Kautschukdichtung eingeführt. Der Inhalt jeden Schenkels wurde genau kalibriert; er betrug etwa 50 ccm. Der Thermostat (Fig. 57) enthielt kein besonderes Rohr für die Fl., deren Ausdehnung die Flamme regulierte, sondern war mit doppelten Wänden versehen, zwischen denen sich die aus einer Mischung von Glycerin u. W. bestehende Regulatorfl. befand. Die Fl. wurde durch den Hahn *C* eingeführt. Sie kommunizierte durch den einen hohlen Fuſs mit dem unteren Kanal; bei der Ausdehnung der Fl. hob sie eine Kautschukmembran, welche dabei den Glaszufluſs regulierte. Bei Anwendung dieses Thermoregulators war kein Rührer für das W. im Thermostaten nötig, da das W. nur vermittelst der Regulatorfl. erhitzt wurde. Für 0,1-normale Lagg. von *Silbernitrat* in W. war die Geschwindigkeit des Anions bei:

0°	29,1°	47,5°
0,5411	0,5317	0,5280.

Für 0,025-normale Lagg. bei 0° 0,5377, bei 45° 0,5246.

Bei *Silberacetat* ist die relative Geschwindigkeit des Anions in 0,025-normaler Lag. bei 0° 0,373, 28,3° 0,382 und bei 46,5° 0,389. Für Silbernitrat in 0,10805-normaler Lag. in absolutem A. ist bei 20° die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions 0,594; in 49,7%igem A. beträgt sie bei 24° 0,533. Als absolute Wanderungsgeschwindigkeiten ergeben sich danach in 0,1-normaler wss. Lag. von Silbernitrat die Werte:

Temperatur	0	18	25	29,1	45°	
Für NO_3 .	0,000382	0,000522	0,000597	0,000621	0,000842	ccm in der Sekunde
„ Ag .	0,000324	0,000455	0 000524	0,000548	0,000753	„ „ „ „

(Amer. Chem. J. **26**. 473–91. Johns Hopkins Univ. Dez. 1901.) Bodländer.

Franz Möller, *Eine zur Untersuchung der Dichte äufserst verdünnter Lösungen geeignete Form des Dilatometers.* Zur Bestimmung der Dichte benutzte Vf. die Messung der Kontraktion, die beim Auflösen gewogener Mengen Salz in W. eintritt. Zur Messung dient der App. Fig. 56. Die Flasche *A* faſst etwa 350 ccm. Sie ist

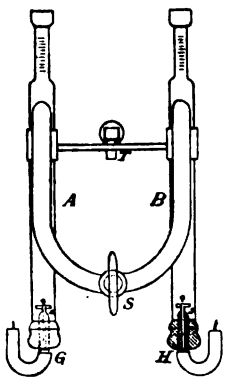


Fig. 56.

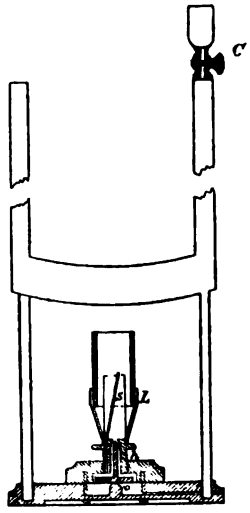


Fig. 57.

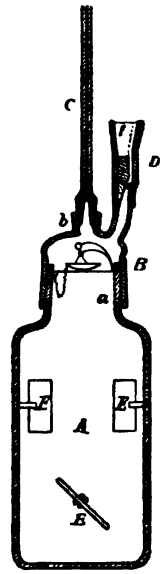


Fig. 58.

mit W. gefüllt, das mit Petroleum überschichtet ist. Die Messung der Kontraktion erfolgt durch Ablesung der Höhe der Petroleumsäule in der Kapillaren *C*. Diese ist durch den Schliff *b* in dem Deckel *B* befestigt, der durch den Schliff *a* dicht auf *A* sitzt. Zur Dichtung diente, da Fett des Petroleums wegen ausgeschlossen war, zähflüssige Melasse. Auf dem seitlichen Rohr des Deckels ist der Trichter *D* aufgeschliffen. Er kann durch eine Drehung im Schliff so gestellt werden, daſs zum Zweck der Einstellung der Fl. in der Kapillaren auf passende Höhe Petroleum durch den Kanal *o* in das Innere einflieſsen kann. Dreht man weiter, so wird der Kanal *o* ähnlich wie bei den Tropfflaschen der Apotheken verschlossen. Damit die Einführung des Salzes ohne andere Volumveränderung als durch die Kontraktion stattfinden kann, bringt man abgewogene Mengen des Salzes in das durch Platindraht u. Kette befestigte Schälchen im Deckel, welches in Petroleum taucht. Durch einen auſserhalb befindlichen Elektromagneten kann man, nachdem das Temperaturgleichgewicht erreicht ist, einen Eisenstift, der das Schälchen hält, so bewegen, daſs dasselbe mit dem Salz in das W. in *A* fällt. Die Auflösung und das Temperaturgleichgewicht wird dadurch hergestellt, daſs man das Gefäſs *A* in W. in oszillierende Rotation versetzt. Dabei bewirken die an der inneren Wand von *A* angeschmolzenen Platinschaufeln *E* eine energische Durchrührung der Fl.

Es werden die Einzelheiten der Versuchsanordnung eingehend beschrieben und die Korrektionen u. Fehlerquellen diskutiert. Die Genauigkeit ist etwa so grofs wie bei der Methode von KOHLRAUSCH u. HALLWACHS (Ann. der Physik **50**. 118; **53**. 14; C. **92**. II. 1044; **94**. II. 509), die Arbeitsmethode einfacher. Untersucht wurde die Kontraktion von Kochsalzlsgg. Die Kontraktion auf ein Grammmolekül gelösten Salzes beträgt in Kubikzentimetern bei 12° bei den in Normalitäten ausgedrückten Konzentrationen m:

m	0,01	0,005	0,0025	0,00125	0,000625	0,0003
Kontraktion . . .	11,65	11,65	11,64	11,61	11,57	11,47.

Man erkennt, dafs die Kontraktion von der Konzentration unabhängig ist. (Ann. der Physik [4] **7**. 256—84. München. Physikal. Inst. d. Univ.) BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hugo Kauffmann, *Über das Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen Teslaströme.* Die Ausdehnung der früheren Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1725; C. **1900**. II. 246 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 682; C. **1901**. I. 888) speziell auf aliphatische Verbb. hat auf folgende Gesetzmäfsigkeiten geführt: 1. Teslaströme können absorbiert und in Licht verwandelt werden von Dämpfen solcher Stoffe, welche Carbonylgruppen enthalten. 2. Nur in Aldehyden u. Ketonen wird durch Carbonylgruppen eine blaue Leuchterscheinung hervorgerufen. — Dies gilt auch für aromatische Verbb. Kohlenoxyd absorbiert Teslaströme, das ausgestrahlte Licht ist weder blau, noch violett, sondern grün. Mit dieser Abweichung stimmt auch der Unterschied im chemischen Verhalten überein. 3. Die Carbonylgruppe allein ist der Träger der Lumineszenz. Die Annahme, dafs von der Triade CH·CO nur die CO-Gruppe als Träger der Leuchterscheinung anzusehen ist, wird durch das starke Leuchtvermögen des Formaldehyds begründet. 4. Derivate der Aldehyde und Ketone, welche die Carbonylgruppe nicht mehr enthalten, haben die Leuchtfähigkeit verloren. 5. Das Leuchtvermögen der Aldehyde u. Ketone nimmt mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome ab. 6. Der Eintritt einer Carboxäthylgruppe wirkt erniedrigend auf das Leuchtvermögen. 7. Die Phenylgruppe bewirkt ebenfalls ein Zurücktreten des Leuchtens, und zwar in bedeutend höherem Grade als die Methyl- oder Carboxäthylgruppe. 8. Von den drei Diketonen: Diacetyl, Acetylaceton und Acetonylaceton, leuchten nur das erste und dritte, das zweite hingegen nicht. Vermutlich ist diese Sonderstellung der β-Verb. nur eine scheinbare, da das Acetylaceton im dampfförmigen Zustande als Ketenol oder als Dienol aufgefafst werden mufs. In der aliphatischen Reihe schliefsen sich im Gegensatz zur aromatischen Gefärbtsein und Leuchtfähigkeit nicht aus. 9. Enoläther und Enole leuchten nicht. 10. Ringketone ohne doppelte Bindungen (zwischen Kohlenstoffatomen) vermögen zu leuchten; solche mit doppelten Bindungen leuchten nicht. Für Ringketone mit offener Kette hat sich als Grenze der Leuchtfähigkeit die Zahl der Kohlenstoffatome 7 ergeben; für Ringketone kann 10 angenommen werden (Menthon und Campher leuchten gerade noch). Dies läfst vermuten, dafs Ringketone eine gröfsere Neigung zum Ansprechen besitzen als offene Ketone.

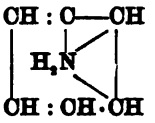
Wie für den Benzolkern, so bringt der Vf. auch für die Carbonylgruppe die Eigenschaft des Leuchtens mit einem besonderen Zustande der Carbonylgruppe in Zusammenhang und erörtert zur Begründung dieser Annahme die chemischen Erscheinungen, die darauf hinweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 473–83. 8/12. [7/1.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. für allgemeine Chemie.) BÖTTGER.

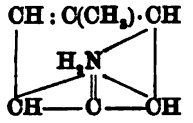
G. Oddo, *Bestimmung des Molekulargewichts mit der ebullioskopischen Methode*

in flüchtigen Substanzen. Verhalten des Jods. (IV. Mitteilung.) Der Inhalt dieser Arbeit bildet einen Teil einer früheren Veröffentlichung des Vf.'s (vgl. Gaz. chim. ital. **31**. II. 222; C. **1901**. II. 1194) und ist bereits danach referiert worden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 12—20. [5/1.*] Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Institut.) ROTH.

J. J. Kanonnikow, *Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und ihre Beziehungen zu deren Zusammensetzung und Bau* (s. C. **1901**. I. 985. 1190). Kap. V. *Stickstoffverbindungen.* Vf. bringt in diesem Kapitel auf denselben Grundlagen wie früher beruhende Berechnungen der wahren molekularen Dichte organischer Stickstoffverbindungen. Die MD des freien Sickstoffs ist 89,0. Nur in wenigen Fällen jedoch, wie bei der Salpetersäure, deren Methylester, beim Nitroglykol und Nitroglycerin, bei Oxazolinen und im N_2O und NO ist diese Größe auch in den Verbb. dieselbe; in allen anderen Verbb. hat sie einen geringeren Wert, welcher von der Valenz des Stickstoffs abhängt. Als N^{III} ist die MD = 56,6, als N^{V} = 45,0 und als N^{VII} = 33,4. Die Wertigkeitszunahme des N ist in der Regel mit dem Verschwinden von Doppelbindungen vereint. Der Einfluß einer Ringbildung, +8,7, wird durch N nicht geändert. Mehrfache Bindung zwischen N-Atomen unter einander oder zwischen N und C hat keinen Einfluß auf die Größe der berechneten (MD). Dagegen hat eine Doppelbindung zwischen N und O genau denselben Wert, wie eine solche zwischen C und O = +4,84. Die Gruppen $\overset{N}{C}>O$ und $\overset{N}{N}>O$ bringen eine Erniedrigung wie $(C)_2>O$ hervor, nämlich −7,74.

An nahezu 300 Verbb. bringt Vf. Belege. Aromatische Amine mit dem N im Kern haben fünfwertigen N. Anilin hat beispielsweise die Struktur I. Im p-Toluidin muß der N siebenwertig sein, entsprechend II. Diese Auffassung bedingt wiederum

I. 

II. 

in einer großen Anzahl von Fällen eine Aufstellung abweichender Strukturformeln, teilweise unter Annahme von Polymerisation. Die von der üblichen Annahme abweichendsten Gebilde werden bei den O-Verbb. durch allotropen vier- oder sechswertigen Sauerstoff hervorgerufen.

Im kritischen Zustande hat N eine MD, welche genau seiner Dreiwertigkeit entspricht. Denselben Wert hat er in den Aminen beim kritischen Zustand. Im NH_3 ist der N in diesem Zustande jedoch fünfwertig, mit zwei freien Valenzen. Im gewöhnlichen Zusande besteht das NH_3 zur Hälfte aus verdoppelten Molekülen mit N^{III}, zur Hälfte aus einfachen mit N^{V}. — Cyan muß nach den optischen Daten als C ⋮ N—N ⋮ C aufgefaßt werden, und zwar hat der Kohlenstoff in demselben die MD des freien Elements = 67,0. Dasselbe ist beim Cyanwasserstoff und bei den Nitrilen der Fall.

Näheres Eingehen auf die detaillierten Ausführungen des Vf.'s verbietet leider der Raum. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 743—91. 3/2.) DAUGE.

Heinrich Biltz, *Zur Kenntnis des Periodensystems der Elemente.* Das für Unterrichtszwecke am meisten bevorzugte Schema der Elementenanordnung ist das von MENDELEJEFF; jedoch ist es bei demselben nicht gelungen, einem jeden Element einen eindeutigen Platz zu geben. Besondere Schwierigkeiten bereiten die eine Sonderstellung einnehmenden Elemente der Eisen-, Palladium- und Platingruppe, sowie die isolierte Stellung des Mangans. Alle diese Schwierigkeiten fallen jedoch

fort, wenn man mit dem Grundsatz bricht, jeden Platz im System mit nur einem Element zu besetzen. Die Berechtigung für die Zusammenziehung mehrerer Elemente liegt in ihrer nahen Verwandtschaft, die auch in der LOTHAR MEYER'schen Atomvolumkurve zu Tage tritt. Nach Ansicht des Vf.'s nehmen die 3 Gruppen: 1. Mn, Fe, Ni, Co; 2. Ru, Rh, Pd; 3. Os, Ir und Pt je eine Stelle eines Elements ein; zur einfachen Bezeichnung schlägt Vf. vor, eine solche Gruppe nach dem bekanntesten Element zu bezeichnen, unter Voraussetzung des Summenzeichens Σ; also z. B. Eisengruppe = ΣFe. Die Verschiedenheiten der 10 Elemente ermöglichen dann eine Anordnung zu einer kleinen Untertabelle: Dem Nickel entspricht Palladium und Platin, dem Kobalt entspricht Rhodium und Iridium, dem Mangan und Eisen entsprechen Ruthenium und Osmium. Die Erwägungen, welche diese Klassifizierung stützen sollen, brauchen an dieser Stelle wohl nicht wiedergegeben zu werden. In dieser Untertabelle nehmen nun Mangan und Eisen unzweifelhaft die Stellung eines

Mn, Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

Elements ein. Kobalt ist, wie SEUBERT, NERNST etc. schon hervorgehoben, vor Nickel zu setzen trotz des gröfseren Atomgewichts. Die 3 Gruppen werden im System derart angeordnet, dafs die Eisengruppe an die Stelle kommt, die vom Mangan bisher allein eingenommen wurde, die Palladiumgruppe an die Stelle des nächsthöheren Homologen und die Platingruppe an diejenige des zweithöheren. Vf. dehnt ferner das Prinzip auf die Metalle der seltenen Erden aus und weist dem Elementpaar Lanthan und Cer die Stelle eines Elements an, an das er Praseodym und Neodym anreiht. Die 4 Elemente werden alsdann als Cergruppe mit dem Zeichen ΣCe an die Stelle des periodischen Systems eingeordnet, welche das Lanthan bisher allein ausgefüllt hat. Die chemische Verwandtschaft dieser 4 Elemente ist nach dem Vf. in der That sehr grofs: die Verbb. leiten sich im wesentlichen von der dreiwertigen Form der Elemente ab, die Hydroxyde sind stark basisch, die neutralen Carbonate sind beständig. — Eine Klassifikation der übrigen Metalle der seltenen Erden erscheint dem Vf. zur Zeit noch nicht möglich.

Periodensystem der Elemente.

He	Li	Be	B	C	N	O	F
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	ΣFe
Kr	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
X	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	ΣPd
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
	Cs	Ba	ΣCe		Ex		ΣPt
	Au	Hg	Yb		Ta	W	
			Tl	Pb	Bi	U	
				Th			

Untergruppen:

ΣCe = La Ce Pr Nd	ΣFe = Mn	Fe Co	Ni
	ΣPd = Ru	Rh	Pd
	ΣPt = Os	Ir	Pt

Vf. weist schliefslich noch darauf hin, dafs die hier zu Gruppen vereinigten Elemente in der Natur vielfach zusammen vorkommen, und dafs ihre Trennung besondere analytische Schwierigkeiten bereitet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 562—68. 8/2. [18/1.] Kiel. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

W. R. Innes, *Der Einfluſs der Temperatur auf Association in Benzollösung und der Wert der molekularen Siedepunktserhöhung für Benzol bei verschiedenen Temperaturen.* Die molekulare Siedepunktserhöhung des Benzols bei verschiedenen Temperaturen wurde einerseits durch Einführung von Phenanthren, Benzophenon und Benzil unter vermindertem, atmosphärischem und erhöhtem mittels eines automatischen Regulators konstant gehaltenem Druck bestimmt. Andererseits wurde sie: 1. aus der Verdampfungswärme mit Hilfe der VAN'T HOFF'schen Formel $100\,\tau = RT^2/L$ u. 2. aus der Veränderung des Dampfdruckes mit der Temperatur nach der Formel $100\,\tau = Mp/\frac{dp}{dt}$ berechnet, worin M das Molekulargewicht des Benzols und p den mittleren Druck bedeutet. Die berechneten und experimentell für Konzentrationen bis zu $^{6}/_{100}$ Grammmoleküle auf 100 g Bzl. gefundenen Werte zeigt folgende Tabelle:

Temperatur	54°	58°	63°	73°	80°	93°
Berechnet nach 1	21,6	22,2	23,0	25,0	26,5	29,5
Berechnet nach 2	21,05	21,6	22,4	24,25	25,5	27,8
Phenanthren	21,0	—	22,4	23,55	25,25	27,3
Benzophenon	20,17		21,6	23,0	23,8	26,2
Benzil	—	21,0	—	—	23,3	26,24

Wie die Zusammenstellung zeigt, stimmen die bei Anwendung von Phenanthren erhaltenen Werte gut mit den aus der Veränderung des Dampfdruckes berechneten überein. Letztere sind kleiner als die aus der Verdampfungswärme berechneten, u. die Differenz wächst mit der Temperatur. Die molekulare Erhöhung für Benzophenon ist ca. um 0,8 niedriger als die für Phenanthren bei denselben Temperaturen. Die nahe verwandten Verbb. Benzil und Benzophenon geben fast identische Werte.

Es wurden ferner bei verschiedenen Temperaturen Bestimmungsreihen mit den anormalen Verbb. Benzoësäure, o-Brombenzoësäure, β-Benzilmonoxim und Dimethyltartrat ausgeführt. In allen Fällen ergab sich ein Anwachsen der Dissociation der komplexen Moleküle mit der Temperatur zwischen 54 und 80°. Zwischen 80 u. 93° trat bei Benzoësäure und β-Benzilmonoxim eine Abnahme der Dissociation bei allen Konzentrationen ein. o-Brombenzoësäure und Weinsäuredimethylester waren bei 93° in verd. Lagg. stärker dissociiert, in konzentrierteren Lagg. wurde das Molekulargewicht der ersteren Verb. gleich dem bei 80°, das der letzteren gröſser.

Die aus den Molekulargewichten bei verschiedenen Temperaturen berechneten Dissociationswärmen des β-Benzilmonoxims, der Benzoë- und o-Brombenzoësäure ergaben sich von derselben Ordnung, wie diejenigen einer Anzahl von typisch dissociierten Gasen. Die Werte zeigt die folgende Tabelle. Q giebt die Grammkalorien an, V das durch das ein Grammmolekül der Substanz, in Doppelmolekülen berechnet, in Lösung enthaltende Bzl. eingenommene Volum in Litern:

	T_1	T_2	V	Q
β-Benzilmonoxim	278	331	13	14 600
β-Benzilmonoxim	331	353	14	19 900
o-Brombenzoësäure . . .	331	353	8,18	7 500
o-Brombenzoësäure . . .	331	353	12,3	5 300
Benzoësäure	336	353	8,18	22 800

Die Dissociationswärme des Stickstofftetroxyds beträgt 28 900, die des Joddampfes 28 500, der Essigsäure 20 000 und diejenige des Dimethylätherchlorhydrats 8600 Kalorien. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 26—28. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

W. H. Perkin sen., *Die magnetische Drehung von Ringverbindungen; Campher, Limonen, Carven, Pinen und einige ihrer Derivate.* Vf. weist zunächst auf die bemerkenswerten Unterschiede zwischen der magnetischen Drehung der gesättigten Ringverbb., wie der Derivate des Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylens, und derjenigen der ungesättigten u. gesättigten offenen Kettenverbb. der aliphatischen Reihe hin; es besitzen die Ringverbb. eine weit niedrigere Drehung als die ungesättigten offenen Ketten derselben Zus., und ebenso auch eine niedrigere als die gesättigten Verbb. mit offener Kette, von denen sie sich in der Zus. durch ein Weniger von H_2 unterscheiden.

Beim Vergleich der magnetischen Drehung der Mono- und Dicarbonsäuren und Ketone der Ringverbb. mit den entsprechenden gesättigten aliphatischen Verbb. derselben Kohlenstoffatomzahl wurden Ungleichmäfsigkeiten beobachtet, welche nicht erklärbar waren; wie nun gefunden wurde, hatten sie ihren Grund darin, dafs die Vergleiche zwischen den unrichtigen Gliedern beider Reihen gezogen wurden. Werden Tri-, Tetra-, Penta- u. Hexamethylen als die ersten vier Glieder der Reihe mit den ersten vier Gliedern der aliphatischen Reihe verglichen unter Berücksichtigung der Differenz $(CH_2)_3$ in der Zus., so ergeben sich nahezu gleichmäfsige Differenzen zwischen der Drehung beider Reihen, welche bei den Mono- u. Dicarbonsäuren, den Ketonen und Monochlorderivaten des Hexamethylens ca. —0,60, bei den Ring-KW-stoffen ca. 0,988 betragen.

Weitere Unterss. über den Einfluſs der Brückenringbildung auf die magnetische Drehung zeigten, daſs derselbe beim Campher —1,290 betrug. Borneol ergab ein ähnliches Resultat, Menthol dagegen, das nur einen einfachen Ring besitzt, einen mit den synthetischen Ringverbb. übereinstimmenden Wert. — Camphen enthält einen ungesättigten Brückenring u. ergiebt unter Berücksichtigung dieses Umstandes eine Differenz von —1,337, also ähnlich der des Camphers. Die magnetische Drehung des mit Camphen isomeren, aber sich von ihm im Charakter des Brückenrings unterscheidenden Pinens erwies sich als wenig höher, wie diejenige des Camphens. Die Drehung der ebenfalls mit letzterem isomeren Limonene aber, die nur einen einfachen ungesättigten Ring neben der ungesättigten Gruppe $CH_2 \cdot \overset{|}{C} : CH_2$ aufserhalb desselben enthalten, ist eine ganz andere, und der Wert der einfachen Ringbildung unter Berücksichtigung der ungesättigten Natur derselbe wie im Hexamethylen, also = 0,988.

Vf. betrachtet ferner die Drehungen der Chlor- u. Bromderivate des Camphers, die Verwandtschaft des Nitro-, Pseudonitrocamphers u. Camphoryloxims, die Drehung des Camphylamins, Bornylchlorids, Pinenchlorhydrats und Dipentendihydrochlorids und teilt die Brechungswerte des Borneols, des Camphers und ihrer Derivate mit. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 28—29. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

B. D. Steele u. R. B. Denison, *Die Überführungszahl sehr verdünnter Lösungen.* Die Absicht der Vff. ging dahin, durch Unters. von hinreichend verd. Lagg. einen Wert für die Überführungszahl von Lagg. von Salzen, wie $CaCl_2$, zu erhalten, welcher eine konstante spezifische Ionengeschwindigkeit bei Berechnung aus verschiedenen Salzen desselben Kations ergeben würde, um so diese Salze in Verb. zu bringen mit anderen, wie z. B. KCl, deren Ionen bestimmte spezifische Geschwindigkeiten zugewiesen werden können. Die bei den Bestimmungen angewandte Methode war eine einfache Modifikation der von HITTORF angegebenen und von NOYES modifizierten und erlaubt die Elektrolyse eines unbegrenzten Flüssigkeitsvolums in einem Gefäfs von mäfsiger Gröfse.

Es wurden Messungen mit Calciumchlorid, -nitrat u. -sulfat, ferner mit KCl in Konzentrationen von 1 Grammäquivalent in 250 l ausgeführt u. durch Kombinierung

der gefundenen Überführungszahlen mit der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für die Geschwindigkeit des Chlorions aus Lgg. der Calcium- u. Kaliumsalze identische Werte erhalten, ebenso wie für die des Calciumions aus Lgg. des Chlorids und Nitrats. Der aus Messungen der Calciumsulfatlsg. für die letztere berechnete Wert ist ca. 3,5% höher. Die Überführungszahl des KCl stimmt mit den besten in $^1/_{10}$ normaler Lsg. gemachten Bestimmungen überein u. bestätigt die Annahme von KOHLRAUSCH, daſs sie mit weiterer Verdünnung konstant bleibt. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 29—30. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

J. S. Lumsden, *Das Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und seiner gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen.* Wie Vf. fand, wird die Löslichkeit der Ca-Salze der SS. der Essigsäurereihe durch Kurven, konvex zur Temperaturaxe, repräsentiert, welche zunächst Abnehmen, dann Anwachsen der Löslichkeit anzeigen. Diese Form der Kurven ist eine durchaus normale, wie sich beim Betrachten der Einw. von Hitze auf jeden der Faktoren, welche das Gleichgewicht in gesättigter Lsg. bedingen, ergiebt. Letztere Faktoren sind die Affinität zwischen festem Körper und Lösungsmittel, die Thermalenergie des ersteren u. der Druck der gel. Partikel. Wenn man die Löslichkeitskurve, welche ein genaues Bild der Resultante dieser Kräfte bei verschiedenen Temperaturen ist, in die die einzelnen Kräfte darstellenden Teilkurven auflöst, so kann man den Einfluſs der Temperatur auf jede studieren. Verändert sich jede Kraft direkt wie die Temperatur, so ist die Löslichkeitskurve eine gerade Linie, im anderen Falle ist sie eine Kurve konvex zur Temperaturaxe.

Einige Forscher haben Löslichkeitskurven konkav zur Axe der Temperaturen gegeben, aber die Prüfung einiger derartiger Kurven zeigte, daſs sie durch die Verb. von Punkten zweier konvexen Kurven hervorgebracht sind. — Durch Bestimmung der Lösungswärme an zwei Punkten einer konvexen Kurve, an denen die Löslichkeit dieselbe ist, ergab sich, daſs die bemerkbare Wärme an dem höheren Punkt weit geringer war. Ebenso wurde gefunden, daſs die Lösungswärme bei jeder Temperatur sich mit der Konzentration vermindert, u. daſs die Richtung der Löslichkeitskurve die Lösungswärme in einer gesättigten Lsg. nur insofern anzeigt, als sie positiv bei absteigender und negativ bei ansteigender Kurve ist. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 31—32. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

J. W. Mellor u. W. R. Anderson, *Über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Teil IV. Der Draper-Effekt.* Die Ausdehnung, welche eintritt, wenn man ein Gemisch gleicher Volume Wasserstoff u. Chlor einem plötzlichen Lichtblitz aussetzt, heiſst nach ihrem Entdecker der DRAPER-Effekt. Das Phänomen entsteht nur, wenn leuchtende Strahlen auf eine Mischung annähernd gleicher Volume von H u. Cl, nicht aber auf Cl allein, fallen unter vermindertem oder gewöhnlichem Druck oder bei Temperaturen zwischen 15 u. 100°. Auch Chlor in Mischung mit Dampf, Luft, N, CO_2, CO oder CH_4 bringt die Wirkung nicht hervor. Erreicht der Effekt eine gewisse Gröſse, so explodiert das Gemisch. Während einige wenige Funken keine Vereinigung der gemischten Gase zu stande bringen, ist die Wirkung einer groſsen Anzahl Funken in Zwischenräumen von einer halben oder einer Stunde meſsbar und beweist, daſs während des DRAPER-Effekts chemische Verb. eintritt. Der Betrag derselben hängt nicht nur von der Zahl, sondern ebenso von der Intensität der Funken ab. Der DRAPER-Effekt scheint durch eine gewisse Störung in dem Gase veranlaſst zu sein, welches nach chemischer Vereinigung strebt. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 32. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

Anorganische Chemie.

A. Gutbier, *Über das Atomgewicht des Tellurs.* In neuester Zeit hat O. Steiner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 570; C. **1901**. I. 828) eine Atomgewichtsbestimmung des *Tellurs* durch Ermittelung des Kohlenstoffgehaltes im Diphenyltellurid ausgeführt und dabei eine Zahl (126,6) erhalten, die dem Tellur im periodischen System den Platz vor dem Jod (126,86) zuweisen würde. Diese Arbeit war für den Vf. die Veranlassung, seinerseits das Atomgewicht des Tellurs neu zu bestimmen.

Bei seiner Unters. ging der Verf. von der *Tellursäure* und dem *Tellurdioxyd* aus. Die nach der Staudenmaier'schen Methode (Z. anorg. Ch. **10**. 189; C. **96**. I. 11) dargestellte Tellursäure wurde, nach der üblichen Reinigung durch Fällen der wss. Lsg. mit konz. HNO_3 und scharfes Trocknen auf lebhaft siedendem Wasserbade und danach erfolgtem, zehnmaligem Umkrystallisieren noch mehrmals in einer Platinschale aus reinstem dest. W. umkrystallisiert; alsdann wurden die gesammelten höchst reinen Präparate der fraktionierten Krystallisation unterworfen und die einzelnen Fraktionen über P_2O_5 im Vakuumexsikkator getrocknet. Um reines Tellurdioxyd darzustellen, erhitzte Vf. in einem Platintiegel, der zur Abhaltung reduzierend wirkender Flammengase in einem größeren Porzellantiegel stand, höchst reine Tellursäure zunächst im Luftbade vorsichtig bis auf 200° und hierauf noch 2 Stunden lang mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners. In beiden Verbb. wurde der Gehalt an Tellur durch Reduktion mittels Hydrazinhydrat bestimmt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2724; C. **1901**. II. 953).

Aus den bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Tellursäure erhaltenen Werten ergab sich das Atomgewicht des Tellurs im Mittel zu 127,65; aus den Bestimmungen des Te-Gehaltes in der Tellursäure und im Tellurdioxyd wurden als Mittel die etwas niedrigeren Zahlen 127,34 und 127,55 gefunden. Als allgemeines Mittel sämtlicher Bestimmungen ergiebt sich daher die Zahl 127,51, die mit den von Brauner und Staudenmaier nach anderen Methoden gewonnenen Resultaten ganz gut übereinstimmt. Vf. hält nach seinen Unterss. das Tellur vom Atomgewicht 127,51 für ein einheitliches Element und glaubt, daſs der von Steiner gefundene Wert vorläufig von der Beurteilung der Atomgewichtsfrage für das Tellur auszuschlieſsen ist. Dafür, daſs dem Tellur mit Recht das Atomgewicht 127,5—127,7 zukommt, sprechen ferner die neueren Unterss. von Köthner (Liebig's Ann. **319**. 1; C. **1901**. II. 1329) und Pellini (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3807; C. **1902**. I. 11), die beide übereinstimmend das Atomgewicht des Te zu 127,6 ermittelten. (Liebig's Ann. **320**. 52—65. 13/2. 1902. [5/9. 1901]. Erlangen, Chem. Lab. der Universität.)

Heller.

L. Moeser und **W. Eidmann**, *Zur Kenntnis des Borstickstoffs.* Von den älteren Methoden zur *Darstellung von Borstickstoff* ist die von Wöhler (Liebig's Ann. **74**. 71) die beste; die Ausbeute steigt bei dieser auf etwa 50% der Theorie, wenn man durch Zumischen eines geeigneten indifferenten Stoffes die Porosität und mithin die Reaktionsfähigkeit der geschm. M. erhöht: Gleiche Tle. *Borax* und *Tricalciumphosphat* werden im hessischen Tiegel entwässert; über die im Verbrennungsrohr erhitzte M. wird Salmiakdampf geleitet. Erhitzt man hierbei nur bis zu dunkler Rotglut, so verläuft die Einw. im wesentlichen nach der Gleichung:

$$2NH_4Cl + Na_2B_4O_7 = 2NaCl + 2NH_3 + 2B_2O_3 + H_2O;$$

erst bei starkem Glühen wirkt das NH_3 auf das Bortrioxyd unter B. von Borstickstoff ein:

$$B_2O_3 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2O.$$

Man erhält deshalb ebenfalls Borstickstoff, und zwar durchschnittlich 65% vom angewandten B_2O_3, wenn man über ein im Gasgebläseofen stark erhitztes Gemenge von 1 Tl. *Bortrioxyd* mit 2 Tln. Ca-Triphosphat Ammoniak leitet. — Zur Darst. gröfserer Mengen BN empfehlen die Vff., ein Gemenge von 1 Tl. feingepulverter *Borsäure* mit 2 Tln. $Ca_2P_2O_8$ im hessischen Tiegel zu entwässern und in die im Gasgebläseofen stark erhitzte Schmelze mit Hilfe eines Thonrohres NH_3 einzuleiten. Das Prod. wird mit wenig W. verrieben, das Tricalciumphosphat mit Salzsäure zers., die saure Fl. mit W. verd. und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der BN mit k. verd. Salzsäure, schliefslich mit W. ausgewaschen und auf Thon im Vakuum getrocknet. So wurde ein weifses, amorphes, unschmelzbares Pulver gewonnen, das nicht völlig von Borsäure zu befreien war, da schon mit k. W. oder AA. geringe Zers. eintrat. Ein anscheinend reineres Präparat haben Stock und Blix (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3044; C. **1901**. II. 1035) durch Erhitzen von Borimid oder dessen Chlorhydrat erhalten. — Der sehr reaktionsfähige Borstickstoff der Vff. wird von konz. sd. Alkalien, wie auch von h. W. zers.; feuchte Substanzproben entwickelten beim Aufbewahren Ammoniakgeruch. SO_2 wird von erhitztem BN in geringem Mafse unter Abscheidung von S angegriffen; auch CO wird teilweise reduziert; beim Erhitzen mit NaF + konz. Schwefelsäure entwich Fluorbor. — As_2O_3, Sb_2O_3, Bi_2O_3 und CdO (nicht aber ZnO und Fe_2O_3) werden von erhitztem BN zu Metall reduziert unter gleichzeitiger B. von Borat und NO; MoO_3 und CrO_3 erleiden nur teilweise Reduktion. — Sulfate, besonders solche der Alkalien, gehen beim Zusammenschmelzen mit Borstickstoff in Sulfide über. — Na-Superoxyd oxydiert bei vorsichtigem Erhitzen des Gemenges den BN zu Borat und Nitrat; beim Eintragen von BN in das geschm. Superoxyd erfolgt die Rk. unter Feuererscheinung, und unter Entweichen von Stickstoff entsteht nur Borat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 535—39. 8/2. [25/1.]. Lab. d. Prof. Naumann, Giefsen.) Stelzner.

P. Melikow u. **P. Klimenko**, *Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Praseodymdioxyd.* Bei der Einw. von unterchloriger S. auf Praseodymdioxyd in der Kälte entwickelt sich Sauerstoff. Gleichzeitig wird die unterchlorige S. teilweise zu Chlorsäure oxydiert. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 739—40. 30/1. 1902. [7/11. 1901.] Odessa. Univ.-Lab.) Lutz.

K. A. Hofmann und **F. Zerban**, *Über radioaktives Thor.* Die Eigenschaft der Radioaktivität ist bei Thorpräparaten zuerst von G. C. Schmidt, später von Rutherford und Debierne beobachtet worden; auch Hofmann und Strauss (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3126; C. **1900**. II. 1230) haben aus dem der Pechblende nahestehenden Bröggerit, sowie aus Cleveït und Samarskit aktives Thor abgeschieden. — Es hat sich inzwischen jedoch gezeigt, dafs alle diese Präparate bei längerem Aufbewahren ihre Wirksamkeit immer mehr einbüfsen und schliefslich ganz verlieren. Mithin liegt hier keine primäre, sondern nur eine *induzierte Aktivität* vor. Der induzierende Stoff ist das *Uran*, welches neben dem Thor in genannten Mineralien vorkommt. Je uranreicher das ursprüngliche Material ist, um so wirksamer erweist sich das aus ihm gewonnene Thor; der uranfreie brasilianische Monazitsand ergiebt ein völlig inaktives Thor. Letzterem läfst sich durch 4stündiges Erhitzen mit wirksamem Uranoxyduloxyd auf 400° Aktivität verleihen. Nach der Trennung von dem wirksam gewordenen Thor erwies sich das U_3O_8 schwächer aktiv als vorher. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 531—33. 8/2. [23/1.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss., München.) Stelzner.

Alfred Ditte, *Über die Krystallisation des Chromsesquioxyds.* Erhitzt man ein Gemenge von Kaliumdichromat und NaCl auf lebhafte Rotglut und behandelt die abgekühlte M. mit W., so erhält man in dünnen, glänzenden Schuppen krystalli-

sierendes Chromsesquioxyd. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt man gewöhnlich an, daſs das Dichromat sich beim Erhitzen in neutrales Chromat und Chromsäure zers., daſs letzteres in Sauerstoff u. Chromoxyd zerfällt, welches in dem NaCl sich auflöst und aus dieser Lsg. krystallisiert. Vf. legt eingehend dar, daſs diese Erklärung nicht zutreffen kann. Es ergiebt sich vielmehr aus den Unterss. des Vf.'s, daſs die Krystallisation des Chromoxyds nicht von der Löslichkeit desselben in NaCl herrühren kann, und daſs das Na für die Rk. günstig ist, während die Rk. bei Anwendung von KCl nicht oder nur sehr mäſsig erfolgt. Vf. erklärt die Erscheinung damit, daſs CrO_2Cl_2, bezw. Verbindungen desselben mit NaCl entstehen, welche sich beim Erhitzen unter B. von kryst. Chromoxyd zersetzen. Die entsprechende K-Verb. zers. sich nur sehr langsam und unvollkommen, so daſs nur wenig Chromoxyd entstehen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 336—43. [10/2.*].) HESSE.

Italo Bellucci, *Über das Platintetrajodid.* (Vgl. MIOLATI u. BELLUCCI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. II. 140; C. **1900**. II. 810.) Das nach den Angaben von TOPSOË (C. **70**. 683), zweckmäſsig aber in der Wärme aus einer konz. H_2PtCl_6-Lsg. mittels etwas überschüssiger HJ-Lsg. bereitete *Platintetrajodid*, PtJ_4, verhält sich ganz analog dem früher (l. c.) beschriebenen $PtCl_4$ und $PtBr_4$. Seine alkoh., im Licht sich allmählich zers. Lsg. von deutlich saurer Rk. liefert mit den stark konz., wss. Lsgg. von Ag-, Pb-, Hg- und Tl-Salzen Ndd., die sich als die entsprechenden Salze einer *Tetrajodplatinsäure*, $[PtJ_4(OH)_2]H_2$, erwiesen. — Ag-Salz, $Pt[J_4(OH)_2]Ag_2$. B. Aus der alkoh. PtJ_4-Lsg. mittels etwas überschüssiger, wss. 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. Dunkelroter Nd. Pb-Salz, $[PtJ_4(OH)_2]Pb \cdot Pb(OH)_2$. B. Aus der alkoh. PtJ_4-Lsg. mittels einer konz., wss. neutralen Bleiacetatlsg. Rötlicher Nd. — Tl-Salz, $[PtJ_4(OH)_2]Tl_2$. B. Analog dem Pb-Salz. Ziegelroter Nd. — Hg-Salz, $[PtJ_4(OH)_2]Hg$. B. Aus der alkoh. PtJ_4-Lsg. mittels einer konz., wss. $HgCl_2$-Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat. Roter Nd. — Ein Ba-Salz lieſs sich nicht erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 8—12. [5/1.*] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

W. M. Hartley, *Eine Untersuchung über die Zusammensetzung von sprödem Platin.* Vf. giebt eine Beschreibung der Methode, durch welche bei der Unters. von Bruchstücken spröden für zahnärztliche Zwecke gebrauchten Platins die Abwesenheit metallischer Verunreinigungen und ebenso von Silicium auf spektrographischem Wege nachgewiesen wurde. Der spröde und krystallinische Charakter des Metalles ist höchst wahrscheinlich durch winzige Mengen Phosphor oder Kohlenstoff veranlaſst, ein Schluſs, der dadurch noch bestätigt wird, daſs nach Umschmelzen des Metalles in einem Kalktiegel über dem Knallgasgebläse die Hämmerbarkeit sehr erhöht wird.

Vf. weist auf die Schwierigkeit hin, zu entscheiden, ob Eisenlinien im Platinspektrum oder Platinlinien im Eisenspektrum oder beiden Metallen gemeinsame Linien etwaiger Verunreinigungen vorhanden sind. Es ergiebt sich hieraus die Wichtigkeit möglichst genauer Bestimmungen der Wellenlängen für praktische Zwecke, zumal bei solchen Spektren, wie die vorliegenden, wo eine groſse Anzahl von Linien so nahe aneinander liegen, daſs sie annähernd die gleichen Wellenlängen besitzen. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 30. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

John Alexander Mathews, *Über die Konstitution binärer Legierungen.* Fortsetzung von der früheren Mitteilung S. 399. Der Inhalt der einzelnen Abschnitte ist: Molekulare Gefrierpunktserniedrigung von Metallen, Erstarrungskurven, Über die Natur eutektischer Gemische, feste Lösungen, Legierungen und die Phasenregel, Schluſs. Über eigene Beobachtungen an Legierungen zwischen Kupfer u. Aluminium wird der Vf. später Mitteilung machen. (Journ. Franklin Inst. **153**. 119—40. Febr.) BÖTTGER.

Organische Chemie.

Wilhelm Wislicenus u. Willy Stoeber, *Über die Einwirkung von Methylalkohol auf Salze schwacher Säuren.* Wie W. Wislicenus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3151; C. **99**. I. 352) gezeigt hat, entsteht durch Lösen von grünem Kupferacetessigester, $[C_2H_5O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot O]_2Cu$, in einer größeren Menge wasserfreien Methylalkohols unter Abspaltung der Hälfte des Esters das blaue „basische Methylat" des Kupferacetessigesters, $C_2H_5O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot O\cdot Cu\cdot OCH_3$. Der Vorgang dieser „alkoholytischen Spaltung" eines Salzes ist analog der „hydrolysierenden" Wirkung des W. und wird deshalb von den Vff. als „*Alkoholyse*" bezeichnet. — Diese Rk. ist durchaus nicht auf die Cu-Verbb. von β-Ketonsäureestern beschränkt, sondern läßt eine Variation sowohl des basischen als auch des sauren Bestandteiles zu; so wurden basische Methylate des Mg-, Co- u. Ni-Acetessigesters, des Cu-Chloracetessigesters und auch des Cu-Acetats erhalten. In einigen Fällen, z. B. beim Cu- und Ni-Oxalessigester, ferner bei den Ferrisalzen des Benzoylacetons und Oxymethylencamphers, ließen sich jedoch — wohl wegen der zu großen Löslichkeit in Methylalkohol — keine Spaltprodd. isolieren. In gewissen Fällen verläuft die Umsetzung auch in anderer Richtung: Kupferbenzoylaceton addiert bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Krystallmethylalkohol, krystallisiert aber aus der h. Lsg. unverändert aus; Kupferacetophenonoxalsäureäthylester wird durch Methylalkohol in den Methylester umgewandelt. — Da die Cu-Verbb. der β-Ketoverbb. häufig zur Isolierung und Reinigung derartiger Körper benutzt werden, vermeidet man nach diesen Erfahrungen am besten den Methylalkohol als Lösungsmittel und krystallisiert aus Bzl. um. — Durch Kochen mit anderen Solvenzien — speziell Benzol —, werden die basischen Methylate wieder in die neutralen Verbb. zurückverwandelt. — Die Darst. gemischter Cu-Verbb., die für synthetische Zwecke hätten Verwendung finden können, gelang nicht; bei der Einw. von Benzoylessigester auf das basische Methylat des Kupferacetessigesters trat zwar Rk. ein, als aber das Prod. aus Bzl. umkrystallisiert wurde, zerlegte es sich glatt in Cu-Benzoyl- und Cu-Acetessigester. — Das *basische Methylat des Kupferacetessigesters*, $C_7H_{11}O_4Cu$, kann auch durch Zusammengeben k. methylalkohol. Lsgg. von Cu-Acetessigester u. Na-Methylat bereitet werden. Die bei der Zurückverwandlung der basischen in die neutrale Verb. durch Bzl. als Nebenprod. auftretende Substanz ist nicht, wie früher vermutet wurde, das *Cu-Methylat*, $Cu(OCH_3)_2$, sondern stellt ein Gemisch sehr kupferreicher, stark basischer Cu-Verbb. von wechselnder Zers. dar. — Zur Gewinnung von *Cu-Chloracetessigester* (Allihn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1298) schüttelt man am besten eine äther. Lsg. des Esters mit wss. Cu-Acetatlsg.; rautenförmige, grüne Täfelchen, die, aus Bzl. umkrystallisiert, bei 169—170° schmelzen. — Durch Kochen mit der 20fachen Menge absoluten Methylalkohols bildet sich das *basische Methylat* $C_2H_5O_2C\cdot CCl:C(CH_3)\cdot O\cdot Cu\cdot OCH_3$; blaue Nädelchen, die sich gegen 180° allmählich zers. — Trocknes Cu-Acetat geht beim Kochen mit der 20fachen Menge absol. Methylalkohols langsam mit tiefgrüner Farbe in Lsg., u. schließlich scheidet sich das *basische Methylat des Kupferacetats*, $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Cu\cdot OCH_3$, in mkr., blauen, vierseitigen Täfelchen aus, die sich oberhalb 170° zers. u. von Ä. oder Bzl. nicht verändert werden. — *Kupferacetophenonoxalsäureäthylester* (Claisen, Beyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2182) löst sich mit dunkelgrüner Farbe leicht in 15 Teilen sd. Methylalkohol; nach längerem Kochen fällt der analoge *Methylester*, $(C_{11}H_9O_4)_2Cu$, als krystallinischer Nd. (u. Mkr. olivgrüne, rautenförmige Täfelchen) aus, der sich gegen 220° zu zers. beginnt u. bei 240—241° schm. Giebt bei der Zerlegung mit verd. Schwefelsäure den *Acetophenonoxalsäuremethylester*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot COOCH_3$; Prismen aus Ä.; F. 59°; färbt sich an der Luft leicht braun; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. tiefrot. — *Kupferbenzoylaceton* (vgl. Claisen, Beyer, l. c.) wird in

fast quantitativer Ausbeute durch Schütteln einer äther. Lsg. des Diketons mit wss. Cu-Acetatlsg. erhalten. Die blaugrünen Nädelchen scheiden sich aus h. Methylalkohol unverändert aus; aus dem erkaltenden Solvens fallen dagegen hellgrüne Nädelchen der Zus. $(C_{10}H_9O_2)_2Cu + CH_3 \cdot OH$ aus, welche langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 60° methylalkoholfrei werden. — Nach CONRAD (LIEBIG's Ann. **188**. 272) dargestellter *Magnesiumacetessigester*, $(C_6H_9O_3)_2Mg$, ist nur frisch dargestellt in w. Bzl. ll.; in sd. Methylalkohol löst er sich langsam; F. ca. 240°. — Bei stundenlang fortgesetztem Kochen mit 30 Teilen Methylalkohol geht der Ester in das *basische Methylat* $C_2H_5O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot O \cdot Mg \cdot OCH_3$, über; Prismen, die sich oberhalb 230° allmählich zers., aber bei 275° noch nicht geschmolzen sind und von sd. Bzl. nur langsam in die neutrale Verb. zurückverwandelt werden. — Schüttelt man nach dem CONRAD'schen Verf. eine mit $NH_3 + NH_4Cl$ versetzte Ni-Sulfatlsg. mit Acetessigester oder schüttelt eine wss. Ni-Acetatlsg. mit einer äther. Acetessigesterlsg., wobei man die freiwerdende Essigsäure durch Zutropfen von Natronlauge abstumpft, so entsteht nicht der neutrale, sondern ein *basischer Nickelacetessigester*, $C_{20}H_{32}O_{11}Ni_2$ (oder $C_{20}H_{34}O_{11}Ni_2$?); große, smaragdgrüne Prismen aus w. Bzl., die an der Luft zu einem glanzlosen, blaßgrünen Pulver zerfallen und sich oberhalb 200° zers.; mkr. rautenförmige Täfelchen aus Ä. oder h. A.; kugelige Aggregate weißgrüner Nädelchen mit $2C_2H_6O$ aus erkaltendem A., die bei 80° alkoholfrei werden. — Die grüne Lsg. des Esters in 15 Tln. sd. Methylalkohol scheidet allmählich das *basische Methylat* $C_2H_5O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot O \cdot Ni \cdot OCH_3$, als krystallinischen Nd. ab; grüne oktaederähnliche Kryställchen mit $1CH_4O$ aus viel Methylalkohol; bei 70° entweicht der Methylalkohol; die zurückbleibende hellgrüne Substanz, zeigt keinen F. — Behufs Überführung in den *neutralen Nickelacetessigester*, $[C_2H_5O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot O]_2Ni$, erhitzt man die basischen Verbb. mit Acetessigester auf 100—150° oder kocht sie längere Zeit mit Bzl.; mkr. rhomboederähnliche Kryställchen; F. 228—230°; unl. — Analog wurden die Co-Verbb. erhalten: *Basischer Kobaltacetessigester*, $C_{20}H_{33}O_{11}Co$ (?). Derbe, rubinrote Prismen aus w. Bzl. oder Chlf., die an der Luft sehr rasch zu einem rosaroten Pulver zerfallen; zers. sich allmählich oberhalb 200°. — *Basisches Methylat*, $C_7H_{12}O_4Co + CH_3 \cdot OH$. Rotes, feinkrystallin. Pulver; purpurfarbene, kleine Prismen aus sehr viel h. Methylalkohol; verflüssigt sich teilweise bei 135°, wird dann wieder fest u. zers. sich allmählich gegen 240°. — *Neutraler Kobaltacetessigester*, $(C_6H_9O_3)_2Co$. Swl., aus mkr. Nädelchen bestehendes, rosenrotes Pulver; F. ca. 207°. — Der neutrale *Nickeloxalessigester*, $(C_8H_{11}O_5)_2Ni$, ist leicht durch Schütteln einer äther. Oxalessigesterlsg. mit wss. Ni-Acetatlsg. erhältlich; hellgrüner Nd., bezw. Nädelchen aus Benzol oder Methylalkohol; F. 145°; giebt, ebensowenig wie die folgende Verb., mit Methylalkohol ein basisches Methylat. — *Ferribenzoylaceton*, $C_{30}H_{27}O_6Fe$, bildet sich beim Schütteln einer äther. Benzoylacetonlsg. mit $FeCl_3$-Lsg. als roter, feinkrystallin. Nd., der, aus Bzl. oder Methylalkohol umkrystallisiert, bei 224—225° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 539—50. 8/2. [29/1.] Chem. Laborat. der Univ. Würzburg.)

STELZNER.

C. R. Marshall und **J. H. Wigner**, *Mitteilung über die Konstitution gewisser organischer Nitrate.* Vff. unterziehen die kürzlich von VIGNON und GERIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 641; C. **1901**. II. 1150) über die Konstitution des Mannithexanitrats und verwandter Verbb. aufgestellte Theorie einer Kritik. Nach obigen Autoren reduzieren diese höheren Nitrate kräftig FEHLING'sche Lsg., während die niedriger nitrierten Verbb., wie Glycerintrinitrat, dies nicht thun. Sie nehmen daher an, daß die Endgruppe CH_2OH der höheren polyhydrischen Alkohole während der Nitrierung in eine hydrierte Aldehydgruppe $CH(OH)_2$ verwandelt wird, welche durch Einw. der während der Rk. gebildeten salpetrigen S. in die Gruppe $CH(OH)ONO$ übergeht. Diese wird dann durch das Alkali der FEHLING'schen Lsg. in eine reduzierend wirkende Aldehydgruppe übergeführt.

Gegen diese Ansicht führen die Vff. an, daſs die Menge des während der Hydrolyse gebildeten Nitrits bei den verschiedenen Gliedern der Reihe beträchtlich variieren müſste, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Ferner zeigen die in Frage kommenden Verbb. nur ein geringes Reduktionsvermögen, welches auf andere Weise erklärt werden kann. Es liegt daher nach Meinung der Vf. kein Grund vor, von der Ansicht abzugehen, daſs diese Substanzen Salpetersäureester der verschiedenen Alkohole sind. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 32—33. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

Giuseppe Siboni, *Kakodylsäure und ihre Verbindungen.* Vf. beschreibt zunächst Darst. und Eigenschaften von Kakodyloxyd und geht dann zur Kakodylsäure über. (Forts. folgt.) (Boll. Chim. Farm. **41**. 7—9. Januar.) ROTH.

K. Krassuski, *Zur Bildung der Aldehyde und Ketone aus Halogenverbindungen der Äthylenkohlenwasserstoffe.* Vf. stellt die Litteratur über diesen Gegenstand in ausführlicher Weise zusammen und geht hierauf zur Beschreibung eigener Verss. über. — Tetramethyläthylenbromid reagiert mit W. schon bei Zimmertemperatur. Man läſst ein Gemisch von 38 g des Bromids mit 152 g PbO u. 550 ccm W. 4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und destilliert alsdann im Wasserdampfstrom. Hierbei geht zunächst *Tetramethyläthylenoxyd* über, welches sich im Kühler mit W. zu *Pinakonhydrat* vereinigt. Es ist das Hauptprod. der Rk. u. resultiert in einer Ausbeute von 57% der Theorie. *Pinakolin* bildet sich in nur geringer Menge. Destilliert man das Reaktionsprod. nicht im Dampfstrom, sondern bearbeitet es mit Ä., so gelingt es durch fraktionierte Dest. des äth. Auszugs, geringe Mengen Tetramethyläthylenoxyd zu erhalten. Die B. von Pinakon in neutraler Lsg. läſst sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$(CH_3)_2CBr—CBr(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_2CBr—COH(CH_3)_2 + HBr;$$

$$(CH_3)_2Br—COH(CH_3)_2 = (CH_3)_2C\underset{\underset{O}{\vee}}{—}C(CH_3)_2 + HBr;$$

$$(CH_3)_2C\underset{\underset{O}{\vee}}{—}C(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_2COH—COH(CH_3)_2.$$

90 g Trimethyläthylenbromid, 360 g PbO und 900 ccm W. werden bei Zimmertemperatur 50 Stdn. geschüttelt. Die Rk. geht langsamer vor sich, als im ersten Fall. Man erhält 15% der Theorie *Trimethyläthylenoxyd* u. ca. 20% *Trimethyläthylenglykol* vom Kp. 176—178°; D^0_0. 0,9893. *Trimethyläthylenglykolbromhydrin* konnte ebenfalls unter den Reaktionsprodd. aufgefunden werden. — Mit Isobutylenbromid geht die Rk. bei Zimmertemperatur äuſserst langsam. Es wurde deshalb bei 50° gearbeitet. Aus 50 g Isobutylenbromid, 200 g PbO u. 500 ccm W. konnten nach 30-stündigem Schütteln 8 g *Isobutylenglykol* vom Kp. 175—177° und D^0_0. 1,0117 in einer Ausbeute von 38% der Theorie erhalten werden. Diese Menge kann bei Abänderung der Versuchsbedingungen noch bedeutend gesteigert werden. Isobutylenoxyd konnte nicht erhalten werden, weil bei 50° die Anlagerung des W. an die Oxyde schon eine recht energische ist. — Propylenbromid u. Äthylenbromid reagieren bei 50° mit PbO sehr langsam. — Vf. ist der Ansicht, daſs der B. von Glykolen und Halogenverbb. der Äthylenkohlenwasserstoffe bei der Einw. von W. diejenige von Halogenhydrinen und Oxyden vorhergeht. Auf Grund der eigenen Verss. und der in der einschlägigen Litteratur beschriebenen Arbeiten erweitert er die Verallgemeinerungen von ELTEKOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **5**. 82; C. **73**. 530; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **10**. 211; C. **78**. 516) über diese Rk.: Bei der Einw. von W. auf die Halogenverbb. der Äthylenkohlenwasserstoffe bilden sich in neutralem Mittel bei Einhaltung bestimmter Bedingungen hinsichtlich der Temperatur hauptsächlich Glykole. Wird die Rk. in saurer Lsg. geführt, so erhält

man als Hauptprod. Aldehyde u. Ketone. — Die neutrale Rk. wurde in allen oben beschriebenen Fällen durch sorgfältiges Schütteln der reagierenden Bestandteile erzielt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 791—808. 30/1. 1902. [29/11. 1901.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

Ch. Moureu u. H. Desmots, *Über die Kondensation der wahren Acetylenkohlenwasserstoffe mit den Aldehyden: Synthese sekundärer Alkohole mit Acetylenbindung.* (Fortsetzung von C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 105; C. **1901**. II. 461.) Die Ausdehnung der früher (l. c.) beschriebenen Rk. auf andere Aldehyde hat zu einer Reihe neuer Alkohole geführt. Die Ausführung der Rk. erfolgt in folgender Weise: Die Na-Verb. des Acetylenkohlenwasserstoffs wird in 5 Teilen absol. Ä. suspendiert, auf —5° abgekühlt und mit 1 Mol. Aldehyd (gel. in 3 Teilen absol. Ä., Lsg. gleichfalls abgekühlt) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis zers. und die Ätherschicht destilliert. Die Rk. wurde mit Butylacetylen, Önanthyliden, Capryliden u. Phenylacetylen einerseits, mit Acetaldehyd, Chloral, Valeraldehyd, Önanthol, Benzaldehyd und Furfurol andererseits ausgeführt, und ergaben sich dabei folgende neue, sekundäre Alkohole mit Acetylenbindung: *Benzaldehydbutylacetylen*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, Kp_{14}. 164—165°. — *Chloralönanthyliden*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot CCl_3$, Kp_{12}. 141,5—142°, D°. 1,2308. — *Benzaldehydönanthyliden*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, Kp_{16}. 180—182°, D° 1,0031. — *Furfurolönanthyliden*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot C_4H_3O$ F. —1°, Kp_{12}. 150—151°, D°. 1,0176. — *Chloralcapryliden*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot CCl_3$, Kp_{20}. 166°, D°. 1,2018. — *Furfurolcapryliden*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot C_4H_3O$, Kp_{12}. 163°, D°. 1,004. — *Acetaldehydphenylacetylen*, $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot CH_3$, Kp_{20}. 148—149°, D°. 1,0431. — *Chloralphenylacetylen*, $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot CCl_3$, Kp_{12}. 183—184°, D°. 1,3809. — *Benzaldehydphenylacetylen*, $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, Kp_{20}. 220—222°, D°. 1,116. — *Furfurolphenylacetylen*, $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CHOH \cdot C_4H_3O$, Kp_{12}. 186—187°, D°. 1,1601.

Alle diese Alkohole geben mit einer konz. wss. Sublimatlsg. unl. Ndd., reduzieren ammoniakalische Silbernitratlsg. unter B. eines Spiegels. Die B. der Alkohole erfolgt nach der Gleichung:

$$R \cdot C \vdots CNa + CHO \cdot R' = R \cdot C \vdots C \cdot CHONa \cdot R'.$$

Diese Alkohole müssen durch Addition von H_2O β-Ketonalkohole geben, eine Körperklasse, von welcher nur wenige Vertreter bisher bekannt geworden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 355—57. [10/2.*].) HESSE.

J. S. Lumsden, *Die Löslichkeit der Calciumsalze der Säuren der Essigsäurereihe.* Calciumformiat ist in seiner gesättigten Lsg. wasserfrei und giebt eine einfach ansteigende Löslichkeitskurve. Die Ca-Salze der anderen SS. der Reihe dagegen enthalten Krystallwasser, und ihre Löslichkeit nimmt mit anwachsender Temperatur ab, bis ein Minimum erreicht wird, nach welchem sie wieder ansteigt. Von den Salzen der normalen SS. geht nur Calciumacetat zwischen 0—100° von einem krystallinischen Zustand in einen anderen über, während Calciumisobutyrat und -isovalerat doppelte Kurven haben. Aufser Calciumformiat enthalten die Krystalle aller untersuchten Salze in Berührung mit ihren gesättigten Lsgg. bei 100° ein Molekül Krystallwasser. Die Löslichkeit der Salze der normalen SS. nimmt vom ameisensauren zum essig- und propionsauren Calcium zu, dann sinkt sie schnell mit Ansteigen der Kohlenstoffatomzahl. Die Salze der Isosäuren sind löslicher als diejenigen der entsprechenden normalen SS. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 31. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

A. Ssolonina, *Über die Darstellung von ungesättigten, einbasischen γ-δ-Säuren.* IPATJEW (Journ. russ. phys. chem. Ges. **30**. 398; C. **98**. II. 660; Journ. russ. phys.-

chem. Ges. **31**. 352; C. **99**. II. 25) hat bei seinen Arbeiten über die Einw. von Natriummalonester auf die Dibromide, $C_nH_{2n}Br_2$, bereits die B. von ungesättigten γ-δ-Säuren vermutet, dieselben jedoch nicht näher untersucht. BARBIER u. LÉSER (Bull. Soc. Chim. Paris **47**. 751; C. **97**. II. 543) haben gleichfalls eine Säure dieser Reihe, die γ-δ-Isoheptensäure, dargestellt, obwohl auf anderem Wege und in nicht vollständig reinem Zustande.

Darst. der Säure $C_7H_{12}O_2$. Zu Natriumalkoholat aus 187,5 g A. und 16,8 g Na gießt man unter Kühlung 81,3 g Dimethyltrimethylenbromid, $(CH_3)_2$=CBr—CH_2—CH_2Br (aus Isopren), und 113,3 g Malonester. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade erhitzt. Der bei dieser Rk. erhaltene Dimethylallylmalonsäureester (91 g) mit einem Kp_{20}. 140—141° wird verseift u. die freie S. vom F. 83° auf 200° erhitzt. Unter Kohlensäureentw. entsteht hierbei nach der Gleichung:
$(CH_3)_2 : C : CH—CH_2 \cdot CH : (COOH)_2 = CO_2 + (CH_3)_2 : C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$
die *Säure* $C_6H_{11}COOH$ von obiger Strukturformel. Kp. 216—218°, D^0_0. 0,9864, n = 1,45041; sie erstarrt in einem Gemisch von fester CO_2 u. Ä. und entfärbt eine 1%ige Lsg. von $KMnO_4$. Letztere Eigenschaft, sowie das Brechungsvermögen weisen auf eine doppelte Bindung. — Das Ca-Salz wird aus der S. u. Kalkmilch gewonnen; $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$; verliert bei 110° das Krystallw. — $Ba(C_7H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$. — $Pb(C_7H_{11}O_2)_2 + 6H_2O$; amorphe M., aus dem Natriumsalz u. Bleiacetat gewonnen; l. in Ä. — $AgC_7H_{11}O_2$; amorphe, weiße M., aus dem Ammoniumsalz und $AgNO_3$ dargestellt; l. in h. W. u. A.; wl. in k. W. — Der *Äthylester der Säure*, $C_7H_{11}O_2 \cdot C_2H_5$, aus dem Silbersalz und Jodäthyl gewonnen, hat einen Kp. 182—185°. Mit Nitrosylchlorid erhält man aus dem Ester ein krystallinisches Prod. vom F. 75°.

Darst. der Säure $C_9H_{16}O_2$. Zu Natriumalkoholat aus 10,2 g Na u. 128 g A. giebt man unter Kühlung ein Gemisch von 56 g Diäthyltrimethylenbromid (aus Diäthylallen und HBr) und 70 g Malonester. Der erhaltene Ester hat einen Kp_{22}. 161 bis 162° und nach IPATJEW die Formel $(C_2H_5)_2 : C : CH \cdot CH_2 \cdot CH : (COOC_2H_5)_2$. Durch Verseifung erhält man die freie S., welche beim Erhitzen auf 190° CO_2 verliert u. in eine einbasische *Säure*, $(C_2H_5)_2 : C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, vom Kp. 232 bis 236° übergeht; D^0_0. 0,9589; D^{15}_0. 0,9459. Sie ist in W. wl. und entfärbt eine 1%ige Lsg. von $KMnO_4$ leicht. — $AgC_9H_{15}O_2$, aus dem Ammonsalz der Säure und $AgNO_3$; amorpher Nd., wl. in W. und A. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 734 bis 739. 30/1. 1902. [18/10. 1901.] St. Petersburg. Lab. der Michail-Artillerieakademie.) LUTZ.

N. Zelinsky u. D. Alexandrow, *Über Methylcyklohexylmalonsäure und Methylcyklohexylessigsäure*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 741—43. — C. **1902**. I. 110.) LUTZ.

Gust. Komppa, *Über die Bromtrimethylbernsteinsäure und das β-Lakton der Trimethyläpfelsäure*. Beim Bromieren der *Trimethylbernsteinsäure* (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1619; C. **96**. II. 380) mittels PBr_3 + Br bildet sich ein Gemisch von *Bromtrimethylbernsteinsäure* (I.) und deren *Anhydrid* (Krystalle aus Ä.-Lg.; F. ca. 187°), welches sich bei der Behandlung mit feuchtem Ag_2O in wss.-alkoh. Lsg. in das *β-Lakton der Trimethyläpfelsäure* (II.) (flache, konzentrisch gruppierte Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 118—120°) umwandelt.

I. $(CH_3)_2C \cdot COOH$ / $HOOC \cdot (CH_3)C \cdot Br$

II. $(CH_3)_2C—CO$ / $HOOC \cdot (CH_3)C—O$

III. $(CH_3)_2C—CO$ / $HO \cdot (CH_3)C—CO$ >O

Dieses Homologe des β-Laktons der Dimethyläpfelsäure (BAEYER, VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1954; C. **97**. II. 1017) wird von überschüssiger Natronlauge zur *Oxytrimethylbernsteinsäure* (Vf., l. c.) aufgespalten. — Bei der Dest. im

Vakuum scheint es, analog dem Verhalten der Dimethylverb. (FICHTER, HIRSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3270; C. **1901**. I. 18), sich zum *Anhydrid der Oxytrimethylbernsteinsäure* (III.) zu isomerisieren. Die erhaltene, gut krystallisierte Substanz vom F. 66—67° dürfte mit einem Körper identisch sein, den der Vf. schon früher bei der Dest. der Oxytrimethylbernsteinsäure beobachtet hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 534—35. 8/2. [20/1.]. Lab. d. Polytechnik. Helsingfors.) STELZNER.

E. Hoyer, *Zur Kenntnis der Anhydride der aliphatischen α-Aminocarbonsäuren.* Die Anhydride der α-Aminofettsäuren haben ein besonderes Interesse, seit COHN (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 283; C. **1900**. I. 982) bei der HCl-Spaltung des Caseïns ein dem synthetisch dargestellten isomeres Leucinimid aufgefunden, und SALASKIN (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 592; C. **1901**. II. 495) nachgewiesen hat, daſs bei der peptischen u. tryptischen Verdauung die beiden isomeren Leucinimide gebildet werden. Gewöhnlich faſst man die Anhydride vom Typus des Leucinimids als *Diacipiperazine*, $R \cdot CH<^{NH-CO}_{CO-NH}>CH \cdot R$, auf. Doch hat man dafür keinen anderen Beweis als die Molekulargewichtsbestimmung, welche zeigt, daſs das Molekül dieser Anhydride durch den Zusammentritt zweier Aminosäuremoleküle entstehen muſs. Verss. COHN's, seine beiden isomeren Leucinimide durch Reduktion in 2,5-Dibutylpiperazin überzuführen, gaben keine vollständig entscheidenden Resultate. Dagegen ist es dem Vf. gelungen, ein niedrigeres Homologes des Leucinimids, das Anhydrid der α-Aminopropionsäure oder *Laktimid- (2,5-Dimethyldiacipiperazin)* (I.) zu dem bekannten *2,5-Dimethylpiperazin* (II.) zu reduzieren und so einen chemischen Beweis für die

I. II.

$$CH_3 \cdot CH<^{NH-CO}_{CO-NH}>CH \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CH<^{NH-CH_2}_{CH_2-NH}>CH \cdot CH_3$$

Richtigkeit der obigen Auffassung zu erbringen. — Zu einer Lsg. von 2 g Laktimid in 40 g A. wurden 4 g Natrium zugesetzt; nach dem Verschwinden des Na wurde die Fl. mit W. verd., der A. abdestilliert und das über der eingeengten Fl. angesammelte Öl mit Wasserdampf abgetrieben. Das mit HCl neutralisierte Destillat hinterlieſs beim Eindampfen einen dickflüssigen gelben Rückstand (Chlorhydrat der Base), aus welchem die Base durch festes Alkali frei gemacht und in Chlf. aufgenommen wurde. Die durch KOH getrocknete Chlf.-Lsg. lieferte beim Fraktionieren zwischen 150 und 175° eine Fraktion, die in der Vorlage zu weiſsen Nadeln vom F. 105—110° erstarrte. Das Prod. besaſs durchaus die Eigenschaften des von STÖHR, BAMBERGER und EINHORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 224; C. **97**. I. 477) synthetisch dargestellten 2,5-Dimethylpiperazins. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 347—52. 11/2. 1902. [17/12. 1901.].) BURIAN.

A. Agrestini, *Über einige Reaktionen des Alloxans und des Alloxantins.* Die für Alloxan u. Alloxantin in der Litteratur angegebene Indigblaufärbung mit Ferrosalzen tritt nach Vf. nur ein, wenn man zu der wss. etwas durchgeschüttelten Lsg. von Alloxan mit einem Kryställchen Eisensulfat, bezw. Eisenammoniumsulfat einen Tropfen Ammoniak, bezw. verd. NaOH-Lsg. fügt. Auch mit reinen Ferrisalzen ($FeCl_3$, Ferriammoniumalaun) geben Alloxan und Alloxantin in schwach alkal. Lsgg. dieselbe Blaufärbung. Diese Körper liefern die Murexidrk., die man zweckmäſsig in einer Porzellanschale vornimmt, auſser mit NH_3, Alanin, Glykokoll und Leucin, auch beim Erhitzen mit Äthyl-, Propyl- und Trimethylamin, mit Acetamid, Asparagin, Sarcosin, Phenokoll, weniger deutlich auch mit Lsgg. von Eiweiſs, Pepton, Harnstoff, Kreatin etc. (Diese Probe kann auch umgekehrt zum Nachweis von insbesondere Phenokoll dienen.) Zum Schluſs giebt Vf. folgende zwei neue Farbenrkk. für Alloxan und Alloxantin an: 1. Bei kurzem Kochen von 2 ccm einer Alloxanlsg.

mit einem Tropfen Pyrrol entsteht eine violettbläuliche Färbung, die beim Kühlen der Probe mit k. W. ll. in Rot übergeht, um auf Zusatz wss. NaOH-Lsg. in ein Grün sich zu verwandeln, das rasch in ein intensives Blau übergeht. 2. Eine Lsg. von Alloxan, bezw. Alloxantin in wenig reiner kons. H_2SO_4 nimmt mit einer schwefelsauren Lsg. von Brenzcatechin sogleich eine blaugrüne, auf Zusatz von wenig W. eine intensiv grüne Färbung an, während Resorcin unter den gleichen Bedingungen eine weinrote Färbung liefert, die auf Zusatz von W. und nach dem Durchschütteln sich in eine indigblaue verwandelt. Da Hydrochinon, Phenol, Pyrogallol und die Phenolsäure keine derartigen Färbungen geben, kann die Rk. auch zur Unterscheidung des Brenzcatechins von Resorcin benutzt werden, wie andererseit die unter 1. erwähnte Farbenrk. zur Erkennung geringster Mengen von Pyrrol dienen kann. (Boll. Chim. Farm. **41**. 5—7. Januar 1902. [August 1901.] Urbino.) ROTH.

C. Graebe, *Über die Stereochemie des Benzols*. Zur Erläuterung der räumlichen Lage der Atome im Benzol sind bisher die Modelle I—III (Fig. 59. 60. 61) entworfen worden. Nr. I rührt von MARSH her und wird besonders von VAUBEL und CHICANDARD verteidigt; Modell II wurde gleichzeitig (1888) von AD. BAEYER und MARSH, sowie später von LOSCHMIDT und neuerdings von ERLENMEYER jun. befür-

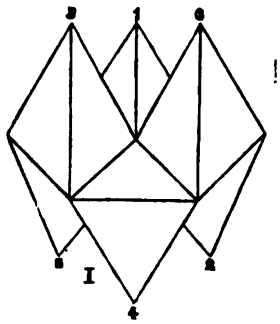


Fig. 59.

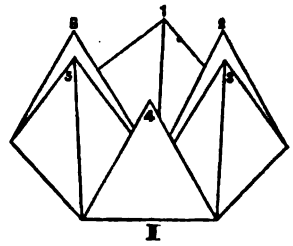


Fig. 60.

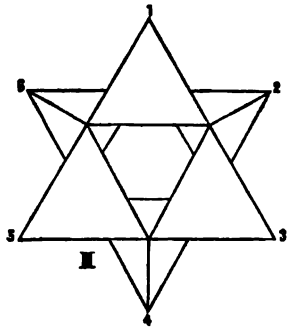


Fig. 61.

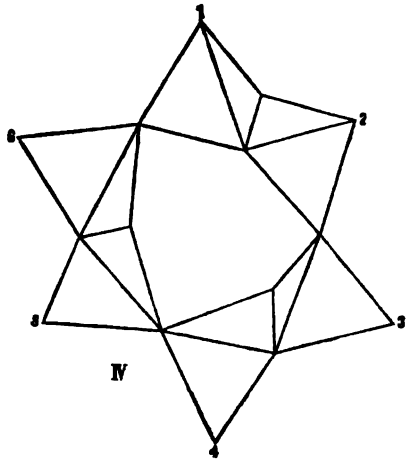
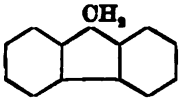
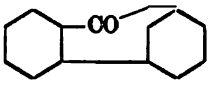


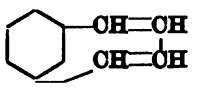
Fig. 62.

wortet; Nr. III ist eine Projektion des viel benutzten SACHSE'schen Modells, für welches in letzter Zeit auch THIELE eingetreten ist. — Der Vf. ist der Ansicht, dafs

gegen diese drei Konfigurationen folgende Gründe sprechen: Gegen I: Isophtalsäure sollte leichter als Phtalsäure ein Anhydrid bilden. — Ebenso wie Brenzkatechin sollte auch Resorcin Methylen- und Äthylenäther, sowie ein Carbonat liefern. — Es müfste möglich sein, zwei in m-Stellung befindliche H-Atome durch ein Atom Sauerstoff oder ein Atom anderer mehrwertiger Elemente zu ersetzen. — Von den Naphtalindicarbonsäuren sollten, aufser 1,2 und 2,3, auch die SS. 1,3, 1,5 und 1,7 Anhydride bilden, während dies für die Naphtalsäure (1,8-S.) nicht möglich sein sollte. — Acenaphten, sowie Fluoren, Carbazol und Diphenylenoxyd lassen sich mit Hilfe dieses Modells nicht veranschaulichen. — Gegen II: Alle Dicarbonsäuren des Benzols müfsten in Anhydride übergehen können. — Resorcin und Hydrochinon sollten Methylenäther und Carbonate liefern. — Alle Dioxybenzole, und vor allem Hydrochinon, sollten zu Phenylenoxyd anhydrisierbar sein. — Benzolderivate, welche zwei ungleiche Substituenten enthalten, müfsten in zwei Konfigurationen auftreten. — Die Formel des Naphtalins wird unter Zugrundelegung dieses Modells ganz unsymmetrisch. — Aufser den Verbb. vom Fluorentypus (I.) müfsten auch Isomere, z. B. ein Fluorenon (II.) möglich sein, was jedoch nach Verss., welche der Vf. anstellen liefs, nicht der Fall ist. — Gegen III: Isophtalsäure sollte ebenso leicht wie Phtalsäure ein Anhydrid bilden. — Methylen- und Äthylenäther des Resorcins müfsten darstellbar sein. — Aufser Naphtalin müfsten das Isomere (III.), sowie ähn-

I. 

II. 

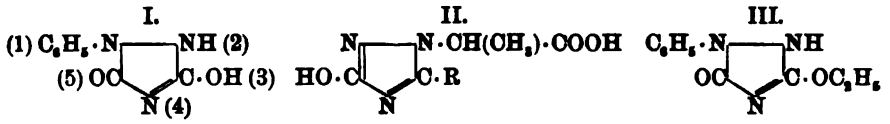
III. 

liche O u. N enthaltende Systeme, in denen ein siebengliedriger Ring wie im Diphensäureanhydrid und -imid vorhanden wäre, möglich sein. — Im Naphtalin müfsten zwei H-Atome in *peri*-Stellung durch ein mehrwertiges Element ersetzbar sein. — 1,8-Dioxynaphtalin müfste in ein Naphtylenoxyd überführbar sein. — Es müfsten 1,3'- und 3,3'-Fluoren erhältlich sein.

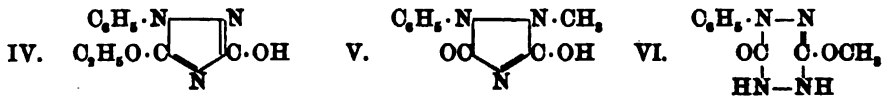
Unter Würdigung dieser Gründe schlägt der Vf. das Modell IV (Fig. 62) zur Veranschaulichung des Baues der Benzolmoleküle vor, welches sich eng an die KEKULÉ'sche Konstitutionsformel des KW-stoffs ausschliefst. Als besonderer Vorzug ist diesem Modell eigen, dafs es die Ähnlichkeit zwischen den o- und p-Derivaten im Gegensatz zu den m-Derivaten hervorhebt; andererseits haftet ihm, wie auch der KEKULÉ'schen Formel, der Mangel an, dafs es Verschiedenheiten zwischen den Stellungen 1,2 u. 1,6 hervortreten läfst. — Zur Erklärung der Thatsache, dafs derartige Verschiedenheiten bisher nicht aufgefunden werden konnten, erscheint dem Vf. die Heranziehung der KEKULÉ'schen Oscillationstheorie nicht erforderlich. Er hält es für wahrscheinlicher, dafs, je nach der Natur der Substituenten, jedes o-Derivat eine ganz bestimmte Struktur hat, dafs aber notwendigen Falles diese Bindungen sich umlagern können. Derartige Umwandlungen, die nur auf der Verschiebung doppelter Bindungen u. nicht auf der Stellungsänderung von Atomen oder Gruppen beruhen, dürften noch weit leichter eintreten als die Wanderung von H-Atomen, die man, neben dem Bindungswechsel, bei dem Übergang vieler labiler Modifikationen in stabile annehmen gezwungen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 526—31. 8/2. [11/1.] Chem. Inst. Genf.) STELZNER.

S. F. Acree, *Über die Konstitution des Phenyluraxols.* Für das zuerst von PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2360; **21**. 1220) dargestellte *Phenyluraxol* kommen eine Reihe von tautomeren Formeln in Betracht; der Vf. ist jedoch aus folgenden Gründen der Ansicht, dafs nur das Schema I. zutreffend sein kann, nach welchem die Verb. als *1-Phenyl-3-oxy-5-keto-2,5-dihydrotriazol* erscheint: Triazolylpropionsäuren vom Typus II. (BAILEY, ACREE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1520; C. **1900**. II. 105)

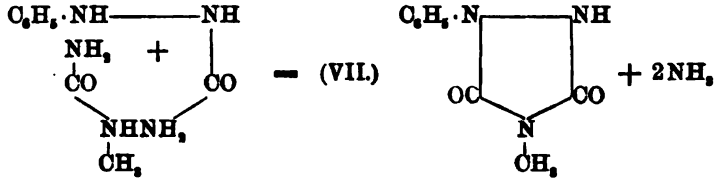
sind starke zweibasische SS.; der Komplex ·NH·CO· $\rightleftarrows$ ·N : C(OH)· des Triazolringes zeigt also deutlich sauren Charakter. Phenylurazol verhält sich wie eine einbasische S. und giebt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung. Wird das Ag-Salz mit C_2H_5J in k. absolutem Ä. behandelt, so bildet sich der in Alkalien unl. Äthyläther III., welcher mit dem alkalil. Äthoxyderivat IV. von WHEELER (Journ. Americ.



Chem. Soc. **22**. 377) isomer ist. Bei der Einw. von Jodmethyl auf Phenylurazolsilber oder -natrium in A. bei 100° entsteht dagegen das 2-*(N-)*Methylderivat (V.) vom F. 183—185°, das identisch ist mit dem Methylphenylurazol, welches BUSCH und HEINRICHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 455; C. **1900**. I. 672) aus 1-Phenyl-2-methyl-4-aminourazol u. salpetriger S. erhalten haben. Letzterer Aminoverb. schreiben die Genannten die Urazinformel VI. zu; diese kann jedoch nicht richtig sein, weil die



Substanz weder in Alkalien l. ist, noch sich mittels Salzsäure verseifen läfst. — Das isomere 1-Phenyl-4-methylurazol (VII.) erhielt der Vf. durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid mit Methyl-(acetyl)-harnstoff auf 200°, also auf einem Wege, welcher nur zu einer Verb. der angenommenen Konstitution führen kann:

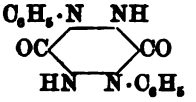


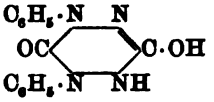
Das Phenylurazol bildet zwei verschiedene Reihen von Acylderivaten: Die aus dem Ag-Salz und Säurechloriden in k. Bzl. entstehenden 3-*(O-)*Acylverbb. werden als echte Säureanhydride von W. und A. leicht hydrolysiert; die isomeren, sich bei der Einw. von Säureanhydriden auf Phenylurazol bildenden 2-*(N-)*Acylverbb. sind dagegen als Säureamide relativ beständig. Dem entspricht es, dafs das 2,3-Diacetylphenylurazol bei der Berührung mit Wasser unter Verlust der *O*-Acetylgruppe in 2-*(N-)*Acetylphenylurazol übergeht. In gleicher Weise erfolgt durch einstündiges Kochen von 3-Acetoxy-5-phenyltriazol-1-propionsäureäthylester u. 3-Acetoxy-5-styryltriazol-1-propionsäureäthylester mit 75%ig. A. eine vollständige Hydrolyse der *O*-Acetylgruppen.

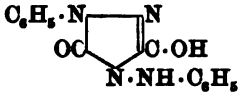
Das zu seinen Verss. erforderliche *Phenylsemicarbazid*, C_6H_5·NH·NH·CO·NH_2, stellte der Vf. nach WIDMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2613) durch Zufügen der theoretischen Menge K-Cyanat, gel. in wenig k. W., zu einer bei —5° erhaltenen Lsg. von 20 g Phenylhydrazin in 15 g Essigsäure und 250 ccm W. dar. Ausbeute an aus A. umkrystallisiertem, bei 172° schm. Prod. 23,5 g. — Durch vierstündiges Kochen von 5 g Phenylsemicarbazid mit 3,5 g Chlorkohlensäureester in 50 ccm Essigester wurde der *Phenylsemicarbaxiddicarbonsäurediäthylester*, C_6H_5·N($COOC_2H_5$)·NH·CO·NH·$COOC_2H_5$, gewonnen. Dieser schmolz, aus Essigester umkrystallisiert, bei 172°; der F. sank durch mehrmaliges Umkrystallisieren der Substanz aus W.

auf 154°; die wieder erstarrte Schmelze verflüssigte sich erst bei 172°; ein durch Abdampfen der Essigesterlsg. bereitetes Präparat schm. bei 154°. Ob es sich hier um tautomere Enol- und Ketoformen oder um physikalische Modifikationen desselben Körpers handelt, ist noch nicht aufgeklärt. — Durch vierstündiges Erhitzen von 8 g des Esters mit überschüssiger Natronlauge auf 100° und Ansäuern der Lsg. schieden sich 4,5 g *Phenylurazol* (I.) ab; F. 264° unter Zers.; wl. in k. W., Ä.; ll. in A.; färbt sich mit alkoh. $FeCl_3$ schmutzigviolett; starke einbasische S. — Ag-Salz, $C_8H_6O_2N_3Ag$. Lichtbeständiger Nd.; F. 252° unter Zers.; ll. in Ammoniak; unl. in verd. Salpetersäure. — Ba-Salz, $(C_8H_6O_2N_3)_2Ba + 2H_2O$. Platten; zers. sich bei 280—300°. — *1-Phenyl-2-methylurazol* (V.). B. Durch dreistündiges Erhitzen von Phenylurazol mit Jodmethyl in alkoh. Kali, sowie, im Gemisch mit I., durch fünfstündiges Kochen von Phenylurazolsilber mit alkoh. Jodmethyllsg. Nadeln; F. 183°; ll. in Alkalien, Ä., A.; wl. in W.; wird durch Eindampfen mit konz. Salzsäure nicht verändert. — Ag-Salz, $C_9H_8O_2N_3Ag$. Nd.; F. 250° unter Zers., sll. in Ammoniak; unl. in verd. Salpetersäure; liefert beim Erwärmen mit Salzsäure 1-Phenyl-2-methylurazol zurück. — Das *1-Phenyl-4-methylurazol* (VII.) bildete sich, unter Entw. von NH_3 und Essigsäure, als äquimolekulare Mengen Phenylsemicarbazid und Methylacetylharnstoff 2 Stunden auf 200° erhitzt wurden; Krystalle aus verd. A.; F. 225°; färbt sich mit alkoh. $FeCl_3$ violett; einbasische S.; ändert beim Eindampfen mit Salzsäure den F. nicht. — Ag-Salz, $C_9H_8O_2N_3Ag$. Sehr beständig; F. 225° unter Zers. — Als Phenylurazolsilber mit Jodäthyl in k. Bzl. 10 Tage stehen blieb, ergab sich ein Öl, das allmählich zu einem bei etwa 141° schm. Körper erstarrte. Das in Ä., Bzl., A. ll., in Lg. wl., in W. und Alkalien unl. Prod. ist der *Phenylurazol-O-äthyläther* (III.); durch Kochen mit konz. Kalilauge wird der Äther nicht verändert, durch Eindampfen mit alkoh. Salzsäure jedoch unter Rückbildung von Phenylurazol verseift; das H-Atom in Stellung 2 durch Methyl zu ersetzen, gelang nicht. — Die aus Phenylurazolsilber und Acetylchlorid in k. Bzl. entstehende *O*-Acetylverb. ist ölig und wird von SS. u. Alkalien, sowie durch kurzes Kochen mit verd. A. leicht hydrolysiert. — Das isomere bei 175° schm. *N*-Acetylderivat von Thiele und Schleussner (Liebig's Ann. **295**. 171), sowie von Cuneo (Annali Chim. Farm. **26**. 481; C. **98**. I. 38) mufs demnach das 1-Phenyl-2-acetyl-3-oxy-5-keto-2,5-dihydrotriazol sein.

Das *Diphenylurazin*, welches durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid (Pinner) oder Phenylcarbazinsäureester (Heller, Liebig's Ann. **273**. 382) entsteht, kann die von Pinner vorgeschlagene Formel VIII. nicht besitzen, denn es ist keine zweibasische, sondern eine einbasische S. und giebt mit alkoh. $FeCl_3$ eine violette Färbung. Der Verb. dürfte demnach eine der Formeln IX. oder X. zukommen; für die erstere

VIII. 

IX. 

X. 

derselben haben sich bereits Rupe und Labhardt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 10; C. **99**. I. 490) ausgesprochen. — Die Angabe Pinner's, dafs Diphenylurazin (F. 264°) sich beim Kochen mit Alkalien in ein Isomeres vom F. 231° umwandelt, ist irrtümlich. — Ag-Salz, $C_{14}H_{11}O_2N_4Ag$. Amorpher, kaum lichtempfindlicher Nd.; färbt sich bei 188° dunkel und zers. sich bei 204°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 553—62. 8/2. 1902. [1/8. 1901.] Chicago.) Stelzner.

Theodor Posner, *Zur Kenntnis der Disulfone. VIII. Weitere Mitteilung über Merkaptol- und Sulfonbildung der Diketone.* Die im Anschlufs an die früheren Unterss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2643; C. **1901**. II. 994) unternommene Arbeit ist auf die Ermittelung der Gesetzmäfsigkeiten gerichtet, die hinsichtlich der Reaktionsfähig-

keit von Diketonen und der Stellung der Ketogruppen einerseits und der Natur der den Ketogruppen benachbarten Gruppen andererseits bestehen. Die Verss. wurden mit Äthyl-, Amyl-, Benzyl- und Phenylmerkaptan durchgeführt. Die Stärke des Kondensationsvermögens entspricht dieser Reihenfolge. — Ferner wurde die Frage näher geprüft, ob in den Fällen, daſs nur eine Carbonylgruppe ein Sulfon bildet, die beiden Ketogruppen unter B. eines unbeständigen Dimerkaptols reagieren u. bei der Oxydation ein Disulfon geben, oder ob überhaupt nur eine Carbonylgruppe mit Merkaptan reagierte.

Der Vf. fand, daſs die aliphatischen Diketone, deren Ketogruppen an inaktive Methylgruppen gebunden sind, unabhängig von der α-, β- oder γ-Stellung der Ketogruppen mit Äthyl-, Amyl- und Benzylmerkaptan Dimerkaptole bildete. Phenylmerkaptan reagiert anders; mit Diacetyl konnte kein Kondensationsprod. beobachtet werden, beim Acetylaceton reagieren wahrscheinlich beide Ketogruppen, beim Acetonylaceton beide in normaler Weise. — Wird bei den α- und β-Diketonen in einer der den Carbonylgruppen benachbarten Methylgruppe ein Wasserstoffatom substituiert, oder tritt an die Stelle einer der beiden Methylgruppen Phenyl, so werden in allen Fällen, dem Äthylmerkaptan analog, nur Monomerkaptole gebildet. Die Natur der Merkaptanradikale äuſsert sich so, daſs Benzylmerkaptan die stärkste, das Thiophenol die schwächste Reaktionsfähigkeit gegen Ketogruppen zeigte. — Bei der Oxydation zeigen sämtliche Phenylmerkaptole der α- und β-Diketone Zers., indem Phenyldisulfid u. die Ketone entstanden. Für die γ-Diketone konnte mit Hilfe des Thiophenols festgestellt werden, daſs noch eine gegenseitige Beeinflussung der Ketogruppen stattfindet.

	Merkaptolbildung				Sulfonbildung			
Nichtsubstituiertes γ-Diketon . . .	2	2	2	2	2	2	2	2
Substituiertes γ-Diketon	1—2	1—2	2	2	1	1—2	2	2
Nichtsubstituiertes α-Diketon . . .	?	2(?)	2	2	0	1	2	2
Nichtsubstituiertes β-Diketon . . .	1—2	1—2	2	2	0	1	1	2
Substituiertes α-Diketon	?	1	1—2	1—2(?)	0	1	1	1
Substituiertes β-Diketon	1	1	1—2	1—2(?)	0	1	1	1
β-Diketon mit einer Phenylgruppe . .	1	1	1—2	1—2(?)	0	1	1	1
α-Diketon mit zwei Phenylgruppen .	1	1(?)	1	1	0	0	0	0
	C_6H_5	C_6H_{11}	$C_6H_5CH_2$	C_2H_5	C_6H_5	C_6H_{11}	$C_6H_5CH_2$	C_2H_5
	SH				SH			

Experimenteller Teil. Die Arbeitsmethoden sind nur gegen früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2983; C. **1900**. II. 1208) abgeändert, wo dies besonders bemerkt ist. 1. α-Diketone. a) *Diacetyl* ergab mit Benzylmerkaptan ein Rohprodukt, welches aus dünnflüssigem Öl und weiſsen Krystallnadeln bestand: *2,2,3,3-Tetrathiobenzylbutan*, F. 164—165°, in A. und Eg. ll., in W. unl. Ergab bei der Oxydation *2,2,3,3-Tetrabenzylsulfonbutan*, Nadeln, F. 195—196°, in A. und Eg. l., in k. W. unl. Mit Amylmerkaptan ergab Diacetyl *Diacetyldiamylmerkaptol* und dieses bei der Oxydation ein klares, nicht erstarrendes Öl: *2,2-Diamylsulfonbutan-3-on*. — b) *Acetylpropionyl* ergab mit Benzylmerkaptan keinen einheitlichen Stoff; dieser

wurde in CCl_4 gelöst u. oxydiert. Das Prod. wurde nach Verdampfen in essigsaurer Lsg. viermal oxydiert, in A. gel. u. durch Abkühlen mit Kältemischung ausgefällt. Das *2,2-Dibenzylsulfonpentan-3-on* bildet so eine zähe M. — Das mit Amylmerkaptan erhaltene *2,2-Dithioamylpentan-3-on* ergab bei der Oxydation ein nicht erstarrendes zähes Öl: *2,2-Diamylsulfonpentan-3-on*. Mit Thiophenol liefs sich Acetylpropionyl ebenso wenig kondensieren wie Diacetyl. — c) *Benzil* giebt mit Benzylmerkaptan *1,2-Diphenyl-1,1-dithiobenzyläthan-2-al*, lange, rhombische Nadeln, F. 101—103°, in A. und Eg. ll. Bei der Oxydation entsteht stets das Ausgangsmaterial. Mit Amylmerkaptan wurde ein Öl erhalten, wahrscheinlich ein Gemisch von Mono- und Dimerkaptol, das bei der Oxydation stets wieder Benzil gab. — Mit Thiophenol ergab Benzil: *1,2-Diphenyl-1,1-dithiophenyläthan-2-al*, lange Nadeln, F. 138°. Gab kein Sulfon.

2. β-Diketone. a) *Acetylaceton* mit Benzylmerkaptan: *2,2,4,4-Tetrathiobenzylpentan* bildet, aus Eg. krystallisiert, lange Nadeln, F. 65—66°, in Methylalkohol, A. und Eg. ll. Bei der Oxydation giebt es *2,2-Dibenzylsulfonpentan-4-on*, krystallisiert aus A. in weifsen Blättchen, F. 137—138°. — Das mit Amylmerkaptan erhaltene Prod. ist nicht einheitlich. Dieses gab bei der Oxydation ein hellgelbes Öl *2,2-Diamylsulfonpentan-4-on*. — Mit Thiophenol ergab Acetylaceton ebenfalls ein Gemisch, das bei der Oxydation zerfiel. — b) *Methylacetylaceton* giebt mit Benzylmerkaptan ein Gemisch; dieses bei der Oxydation *2,2-Dibenzylsulfon-3-methylpentan-4-on*, krystallisiert aus A. in blättertörmigen Krystallen, F. 149—151°, in Eg. u. A. ll. — Mit Amylmerkaptan wurde fast reines *Monomerkaptol* erhalten, das bei der Oxydation *2,2-Diamylsulfon-3-methylpentan-4-on*, ein zähflüssiges Öl gab.

Mit Thiophenyl wurde *2,2-Dithiophenyl-3-methylpentan-4-on* erhalten, hellgelbes Öl; Oxydationsprod. ist Phenyldisulfid. — c) *Benzoylaceton* gab mit Benzylmerkaptan ein Gemisch, dieses bei der Oxydation einen festen Körper, der zur Reinigung wiederholt in A. gel. und durch Abkühlen mit Kältemischung gefällt wurde. Es ist *1-Phenyl-3,3-dibenzylsulfonbutan-1-al*, schwach rötlich (durch Verunreinigung) gefärbt, F. 70—76°. Mit Amylmerkaptan wurde *1-Phenyl-3,3-dithioamylbutan-1-al* erhalten, welches bei Oxydation unter Kühlung *1-Phenyl-3,3-diamylsulfonbutan-1-al*, nicht erstarrendes Öl, gab. Mit Thiophenol entstand fast reines Monomerkaptol, welches bei der Oxydation Phenyldisulfid lieferte.

3. *γ-Diketone.* a) *Acetonylaceton* gab mit Benzylmerkaptan *2,2,5,5-Tetrathiobenzylhexan*, krystallisiert aus A. in langen Nadeln, F. 98—99°, und giebt bei der Oxydation *2,2,5,5-Tetrabenzylsulfonhexan*, krystallisiert aus Eg. in Warzen, F. 222 bis 227° (unter Bräunung). — Mit Amylmerkaptan entstand *2,2,5,5-Tetrathioamylhexan*, farbloses Öl, welches bei der Oxydation *2,2,5,5-Tetraamylsulfonhexan* liefert; bildet, aus A. krystallisiert, lange Nadeln, F. 139—140°, in A., Eg. u. Chlf. ll., unl. in W. — Das Kondensationsprod. mit Phenylmerkaptan ist *2,2,5,5-Tetrathiophenylhexan*, aus A. kleine, glänzende Nadeln, F. 137—138°, unl. in W. Bei der Oxydation unter Kühlung giebt es *2,2,5,5-Tetraphenylsulfonhexan*, bildet aus Eg. sandartiges Pulver, F. 244° (nach Zers.), in A. wl. — b) *Dimethylacetonylaceton* kondensiert sich mit Benzylmerkaptan zu *2-Methyl-3,3,6,6-tetrathiobenzylheptan*, das bei der Oxydation *2-Methyl-3,3,6,6-tetrabenzylsulfonheptan* giebt, krystallisiert aus A. in feinblätterigen Krystallen, F. 202—203°, ll. in A., unl. in W. — Mit Amylmerkaptan wurde ein gemischtes Kondensationsprod. erhalten, das bei der Oxydation ein zähflüssiges Öl, ein Gemisch der beiden möglichen Sulfone, gab. Ebenso entstand vermutlich mit Phenylmerkaptan ein Gemisch der beiden möglichen Merkaptole, dessen Oxydationsprod. *2-Methyl-6,6-diphenylsulfonheptan-3-on* ist, ein sandartiges Pulver aus A., F. 117 bis 118°. Hier tritt also der Einfluſs der γ-Stellung hervor. Der experimentelle Teil wurde von **K. Bartelt** ausgeführt. Die FF. sind korrigiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 493—505. 8/12. 1901. [Jan. 1902.] Greifswald.) BÖTTGER.

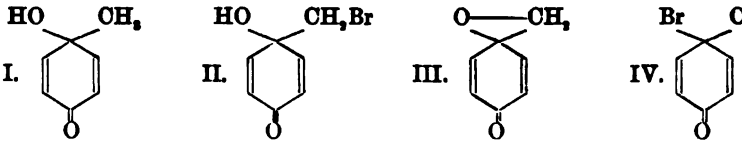
P. Brenans, *Über einige jodierte Phenole.* Bei der Einw. von Jod auf Phenolnatrium (in CS_2 gel.) erhielt SCHALL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1899) ein *Dijod-* und ein *Trijodphenol.* Vf. legt dar, daſs diese beiden Verbb. die Konstitution: 1,2,6, bezw. 1,2,4,6 haben und mit den früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 160; C. **1901**. II. 471) beschriebenen Jodphenolen identisch sind. Zur Feststellung der Konstitution des *Dijodphenols*, $OH \cdot C_6H_3 \cdot J_2(1,2,6)$, wurde dieses durch Einw. von KOH u. Chlf. nach der REIMER'schen Rk. in *Dijod-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_2(COH)^1 \cdot (OH)^4(J_2)^{2,5}$, und in *Trijodphenol*, $C_6H_2(OH)^1(J_3)^{2,4,6}$, verwandelt (vgl. l. c.).

Äther des 1,2,6-Dijodphenols: *Dijodanisol*, $(CH_3O)^1C_6H_2J_2^{2,6}$, geruchlose Nadeln (aus A.) oder Prismen (aus Eg.), F. 35°. — *Dijodphenetol*, $(C_2H_5O)^1C_6H_2J_2^{2,6}$, farblose Nadeln (aus A.) oder prismatische Blättchen (aus Eg.), F. 41—42°. — *Dijodallylphenyläther*, $(C_3H_5O)^1 \cdot C_6H_2 \cdot J_2^{2,6}$, farblose Blättchen, F. 46°. — *Dijodbenzylphenyläther*, $(C_6H_5 \cdot CH_2O)^1 \cdot C_6H_2 \cdot J_2^{2,6}$, farblose Prismen, F. 74,5°.

Wird 1,2,6-Dijodphenol mit HNO_3 und Eg. behandelt, so entstehen *Nitrodijodphenol*, $C_6H_2(OH)^1(NO_2)^4J_2^{2,6}$, gelbe Prismen, F. 156,5°, u. *Nitrojodphenol*, $C_6H_2(OH)^1 \cdot (NO_2)^3J^6$, gelbe, flache Prismen, F. 110°. — Der *Methyläther des Nitrodijodphenols*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)^4J_2^{2,6}$, krystallisiert aus A. in farblosen Nadeln, F. 133—134°. — *Essigester des Nitrodijodphenols*, $C_6H_2(C_2H_3O_2)^1(NO_2)^4J_2^{2,6}$, farblose Nadeln, F. 194 bis 195°. — *Methyläther des Nitrojodphenols*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)^3 \cdot J^6$, mit Wasserdampf flüchtige Nadeln, F. 60—61°. — *Essigester des Nitrojodphenols*, $C_6H_2(C_2H_3O_2)^1 \cdot (NO_2)^3 \cdot J^6$, farblose Nadeln, F. 96—97°. Das beim Nitrieren des Dijodphenols erhaltene Gemenge von Nitrojodphenol und Nitrodijodphenol wird durch Dest. mit Wasserdampf, mit welchem das Nitrojodphenol flüchtig ist, getrennt.

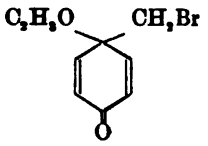
Beim Nitrieren von o-Jodphenol mit HNO_3 und Eg. wird das mit Dampf flüchtige Nitrojodphenol, $C_6H_2(OH)^1(NO_2)^3J^6$, und der nicht flüchtige *o-Nitrojodphenol*, $C_6H_2(OH)^1(NO_2)^4J^2$, F. 86—87°, erhalten. — *Methyläther des o-Nitrojodphenols*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)^4J^2$, F. 97° (vgl. REVERDIN, Ber. Dtsch. chem. Ges **29**. 997; C. **96**. I. 1101). — *Essigester des o-Nitrojodphenols*, $C_6H_2(C_2H_3O_2)^1(NO_2)^4J^2$, farblose Nadeln, F. 68°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 357—60. [10/2.*].) HESSE.

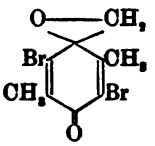
K. Auwers und **A. Sigel**, *Über die Konstitution der Oxydationsprodukte halogenierter Pseudophenole.* Durch Einw. von HNO_3 auf gewisse, zumal halogenreiche Phenole u. Pseudophenole entstehen nach ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3121; J. pr. Chem. [2] **56**. 157; C. **97**. II. 940) und AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 757; C. **97**. I. 918; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3440; C. **1900**. I. 182; LIEBIG's Ann. **302**. 153; C. **98**. II. 1197) alkaliunl. Oxydationsprodd., für welche ZINCKE Formel I. und II. vorgeschlagen hat, die jedoch bis jetzt noch nicht streng bewiesen waren. Diese Verbb. spalten bei der Behandlung mit alkoh. Kali HBr ab unter B. indifferenter Substanzen vom Schema III; die letzteren lagern Säurehaloide (z. B. Acetylbromid) an unter B. von Verbb. der Formeln IV. und V. Das Verhalten dieser

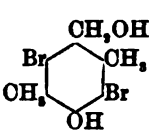


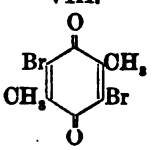
Additionsprodd. gegen reduzierende Mittel lieſs nun Zweifel an der Richtigkeit dieser Formulierungen aufkommen, weshalb die Vff. die von AUWERS und EBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3454; C. **1900**. I. 184) begonnene Unters. des aus dem Pseudocumenoltribromid erhaltenen Oxydationsprod. (VI.) weiterführten. Zunächst war zu beweisen, daſs in diesem Körper am parasständigen Kernkohlenstoff eine Methylengruppe und ein O-Atom haften. Das erstere wurde bewiesen durch Überführen des

Oxyds mit Zn-Staub und Essigsäure in den Dibrom-p-oxypseudocumylalkohol (VII.) (F. 166°). Das letztere wurde durch Überführung des Oxyds in essigsaurer Lsg. mit kons. H_2SO_4 in Dibromphloron oder Dibrom-p-xylochinon (VIII.) (F. 184°) und

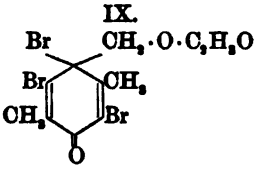
V. 

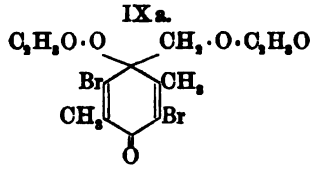
VI. 

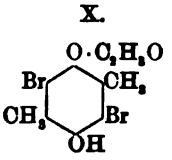
VII. 

VIII. 

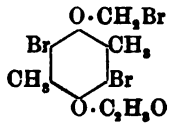
Reduktion desselben zum zugehörigen Hydrochinon (F. 174—175°) wenigstens wahrscheinlich gemacht, wenn auch nach Ansicht der Vff. der etwas gewaltsamen Rk. für den Konstitutionsbeweis nur wenig Wert beigelegt werden kann. Da Versuche, durch Anwendung milderer Mittel Zwischenprodd. zu fassen, scheiterten, wandten die Vff. sich dem Studium des Anlagerungsprod. aus Oxyd und Acetylbromid (IX.), bezw. des aus demselben erhaltenen Acetats, dem bisher Formel IXa. zugeschrieben worden war, zu. Sie erhielten durch vorsichtiges Verseifen unter Kühlung mit wenig überschüssiger NaOH aus dieser Verb. die Monoacetylverb. des Dibromhydro-p-xylochinons (X.) (F. 139°), die auch durch Verseifung des Anlagerungsprod. (IX.) selbst

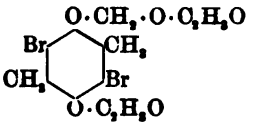
IX. 

IXa. 

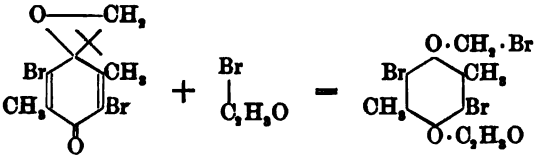
X. 

nur durch längeres Kochen mit Aceton und W. entsteht. Da es ausgeschlossen ist, daſs bei dieser milden Verseifungsmethode die am Kern haftende Gruppe $\cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O$ abgespalten wird, wie dies infolge der bisherigen Formulierung von Verb. IX. und IXa. angenommen werden muſste, so sind die bisher aufgestellten Formeln für diese Verbb. falsch. Die Vff. nehmen daher jetzt an, daſs die fragliche Gruppe $\cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O$ und die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot Br$ im Anlagerungsprod. (IX.) durch Vermittelung eines O-Atoms an den Kern gebunden sind (Formel XI. und XII.). Die

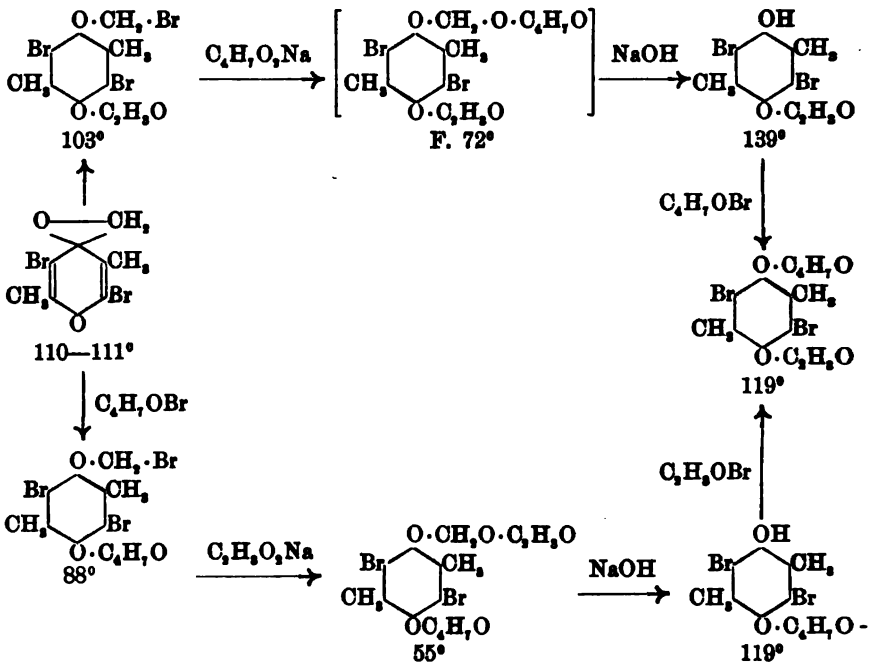
XI. 

XII. 

Anlagerung von Acetylbromid an das Oxyd würde demnach durch folgende Gleichung darzustellen sein:



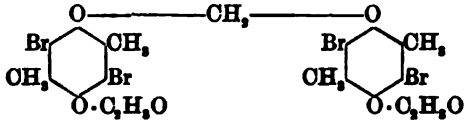
Der Beweis für Formel XI. wurde nun von den Vff. durch Darst. einer Reihe gemischter Ester erbracht, die sich in ein gemeinschaftliches Endprod. überführen lieſsen, wie sich dies aus dem nachfolgend dargestellten Reaktionskreislauf unmittelbar ergiebt:



(C₄H₇O = Isobutyryl)

Alle diese Verbb. stellen wohl charakterisierte Körper dar mit Ausnahme der eingeklammerten Isobutyrylverb. Durch diese Versuchsreihe ist gleichzeitig auch der Beweis für die Richtigkeit der ZINCKE'schen Oxydformel erbracht. Die Vff. haben dann noch einen zweiten Beweis erbracht. Sie stellten durch Einw. der Na-Verb. des monoacetylierten Dibromhydrophlorons auf das Anlagerungsprod. von Acetylbromid an das Oxyd eine Verb. dar, die sich identisch erwies mit einem Prod., welches durch Umsetzung von Methylenjodid mit 2 Mol. der Monoacetylverb. des Dibromhydrophlorons erhalten wurde, und dessen Konstitution unzweideutig nach Formel XIII. angenommen werden konnte.

XIII.



Nachdem so die Formeln des Anlagerungsprod. von Acetylbromid an das Oxyd und des daraus entstehenden Diacetats richtig gestellt waren, konnte die B. des Dibromhydrophloronmonoacetats leicht erklärt werden:

a) $C_6H(CH_3)_2Br_2<^{O\cdot C_2H_3O}_{O\cdot CH_2Br} + NaOH = C_6(CH_3)_2Br_2<^{O\cdot C_2H_3O}_{OH} + CH_2O + NaBr.$

b) $C_6(CH_3)_2Br_2<^{O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_3O}_{O\cdot C_2H_3O} + NaOH = C_6(CH_3)_2Br<^{OH}_{O\cdot C_2H_3O} + CH_2O + C_2H_3O_2Na.$

Auch Säureanhydride lassen sich an das Oxyd anlagern, wenn man z. B. in eine Lsg. desselben in Essigsäureanhydrid HBr einleitet. Aus der mit Sicherheit

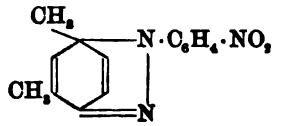
festgestellten Formel des ZINCKE'schen Oxyds ergiebt sich ohne weiteres die Richtigkeit der in Formel I. u. II. bezeichneten Verbb. Vff. wenden im folgenden gemäfs der von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3607; C. **1901**. I. 379) für solche Verbb. gemachten Vorschläge die Bezeichnung Chinole an.

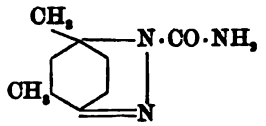
Experimenteller Teil. Das als Ausgangsmaterial dienende *Tribrompseudocumylchinol* stellten die Vff. nach AUWERS und EBNER dar. Daneben wurde Dibromphloron gewonnen. Ein zweites Verf. zur Darst. des Chinols beruht auf der Einw. von Stickoxyden auf Pseudocumenoltribromid in Bzl. unter Kühlung. Aus 10 g Bromid werden 4 g Chinol erhalten. F. 158°. — *Oxyd aus Tribrompseudocumylchinol.* Als Krystallisationsmittel für dasselbe wenden die Vff. jetzt wasserfreien Methylalkohol an. F. 110—111° (früher 109—110,5°). Das Oxyd entsteht auch durch 2-tägiges Schütteln einer alkoh. Lsg. des Chinols mit AgO. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Durch Einw. von Acetylbromid auf das Oxyd entsteht das vielgenannte Anlagerungsprodukt, das als *Brommethyläther des Dibromhydro-p-xylochinonmonoacetats* (XI.) zu bezeichnen ist; krystallisiert aus Methylalkohol (F. 103°) unter teilweiser Zers.; durch Einleiten von HBr in die h. essigsaure Lsg. entsteht *Dibromphloron*, F. 184°; durch Kochen mit Zinkstaub oder Na-Acetat in Eisessiglsg. entsteht das bei 95° schm. *Diacetat* (XII.). Ein Gemisch der beiden Körper (Mono- und Diacetat) bildet sich auch durch Einleiten von trockenem HBr in eine gekühlte Lsg. des Oxyds in Essigsäureanhydrid. Das Gemisch schmilzt bei 95—97°. Es enthält laut Analyse 56,78% Mono- und 43,22% Diacetat. — *Dibrom-p-xylochinon* (Dibromphloron) (VIII.), $C_8H_6O_2Br_2$, entsteht regelmäfsig, wenn das Oxyd, sein Additionsprod. mit Acetylbromid oder das Diacetat in konz. essigsaurer oder alkoh. Lösung mit konzentrierter H_2SO_4 versetzt werden. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verb. in Nadeln vom F. 167—169° aus, die im auffallenden Licht schwarzrot, im durchscheinenden graugelblich erscheinen; ist leicht sublimierbar. F. 169 bis 170°. Die Lsgg. in Eg. und Methylalkohol sind farblos. Zum Vergleich wurde die Verb. nach CARSTANJEN (J. pr. Chem. [2] **43**. 434) dargestellt. — *Dibromhydro-p-xylochinon*, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)_2$. Man erhält es durch Reduktion des Chinons in Eg. mit Zinkstaub. Aus dem in verd. schwefliger S. aufgefangenen Filtrat scheidet sich die Verb. in weifsen oder lichtrosa gefärbten Blättchen ab, F. 174—175°, ll. in A., Ä., swl. in Bzl. und Lg., l. in verd. NaOH unter allmählicher Oxydation; durch Ansäuern erhält man das Dibromphloron. — Durch Kochen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid geht es in seine Diacetylverb., $C_{12}H_{14}O_4Br_2$, über, weifse Prismen aus Eg., F. 212—213°. — Monoacetylverb., $C_{10}H_{10}O_3Br_2$, entsteht durch vorsichtiges Verseifen des Diacetats (XII.) in Methylalkohol mit 10%iger NaOH unter Kühlung und Ansäuern der mit Eiswasser verd. Lsg. mit verd. H_2SO_4. Derbe, farblose Krystalle aus Lg. oder Toluol, F. 139—140°, ll. in A., Ä., Bzl. u. Eg., schwerer in Lg. Wird durch einige Zeit langes Stehen in alkal. Lsg. zum Hydrochinon verseift; mit Essigsäureanhydrid in dessen Diacetat verwandelt. Entsteht auch durch Kochen des Anlagerungsprod. (XI.) mit Aceton und W. — Durch Benzoylieren nach dem EINHORN-HOLLANDT'schen Verf. entsteht das *Acetylbenzoyldibromhydro-p-xylochinon*, $C_{17}H_{14}O_4Br_2$. Weifse Prismen aus Methylalkohol, F. 162—163°, ll. in Eg., Lg., schwerer in h. A., ist beständig gegen k. wss. Alkali, nicht gegen warmes.

Brommethyläther des Dibromhydrophloronmonoisobutyrats (vgl. die Formelreihe), $C_{12}H_{16}O_3Br_2$, wird erhalten durch Anlagerung von Isobutyrylbromid an das Oxyd bei 100°. Weifse Nadeln aus Methylalkohol, F. 88°. — *Acetoxymethyläther des Dibromhydrophloronmonoisobutyrats*, $C_{15}H_{18}O_5Br_2$, entsteht aus dem vorigen Prod. in Eg. gel. durch 3 Minuten langes Sieden mit Na-Acetat in h. Eg. Weifse Nädelchen aus Petroläther, F. 55°, wl. in Petroläther, sonst ll. — *Dibromhydrophloronmonoisobutyrat*, $C_{12}H_{14}O_3Br_2$, bildet sich durch Verseifung des vorigen mit 15%iger NaOH und Ansäuern der Lsg. mit verd. H_2SO_4. Weifse, glänzende Prismen aus Lg., F. 119°, ll.

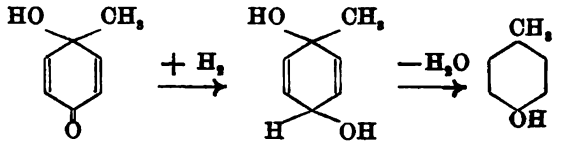
in Eg., Toluol und Ä., schwerer in Lg. und Methylalkohol; wird auch durch Kochen des Additionsprod. von Oxyd und Isobutyrylbromid mit Aceton und W. gewonnen. — *Acetylisobutyrylester des Dibromhydrophlorons*, $C_{14}H_{16}O_4Br_2$. Man kann diese Verb. sowohl vom Monoacetat (X.) (F. 139°) ausgehend, als auch aus dem vorigen Monoisobutyrat (F. 119°) durch Acylierung in Pyridinlsg. nach EINHORN-HOLLANDT erhalten. Feine, weiße Nädelchen aus Methylalkohol, F. 119°, ll. in Aceton und Eg., schwerer in Methylalkohol und Lg.; beständig gegen k. verd. Alkali, durch w. alkoh. findet Verseifung zum Dibromhydrophloron statt. — *Methylenäther des Dibromhydrophlorenmonoacetats* (XIII.), $C_{21}H_{20}O_6Br_4$. a) Man kocht das Monoacetat (F. 139°), das Anlagerungsprod. (XI.) in absol. A. mit Na-Äthylatlsg. (1 : 15) 10 Min. Das teils auskrystallisierte, teils mit W. ausgefällte Prod. wird aus Methylalkohol krystallisiert. F. 202°. b) Monoacetat (F. 139°) in absol. alkoh. Lsg., Na-Äthylatlsg. und Methylenjodid werden 3—4 Stdn. unter Druck im Wasserbad erhitzt bis zum Verschwinden der alkal. Rk. F. 200° nach viermaligem Umkrystallisieren aus absol. A. Identisch mit dem nach a) erhaltenen Prod. Weiße oder rosa gefärbte, filzige Nadeln; ll. in h. Eg., schwerer in A., swl. in Lg.; ist in reinem Zustand völlig alkaliunl. und ziemlich beständig; wird durch h. Alkali zers.; in unreinem Zustand dagegen sehr unbeständig gegen Alkalien. — *Methylenäther des Tribromphenols*, $(C_6H_2Br_3O)_2 \cdot CH_2$, zum Vergleich in analoger Weise aus Tribromphenol dargestellt, ist ebenfalls unl. in wss. Alkalien, unbeständig gegen warme alkoh. Laugen. Weiße Nadeln aus kochendem Xylol, F. 204°, swl. in gebräuchlichen Mitteln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 425—42. 8/2. [11/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

K. Auwers, *Über Chinole und cyklische Nitrokstone*. AUWERS und SIGEL (vgl. vorstehendes Ref.) haben den Beweis erbracht, daß die von ZINCKE und AUWERS untersuchten Oxydationsprodd. halogenreicher Phenole derselben Körperklasse angehören wie die BAMBERGER'schen Chinole. Vf. hält es für zweckmäßig, einen zusammenfassenden Überblick über das in einer größeren Zahl von Abhandlungen zerstreute Beobachtungsmaterial zu geben. Als Hydroxylverbb. lassen sich die Chinole acidylieren. Schwerer erkennbar ist der Ketoncharakter, da die meisten von ZINCKE und AUWERS dargest. Chinole zweifach in Orthostellung substituiert sind. BAMBERGER gelang es, das Xylylchinol mit p-Nitrophenylhydrazin und Semicarbazid durch Wasserabspaltung unter B. von bicyklischen Verbb. zu kondensieren:

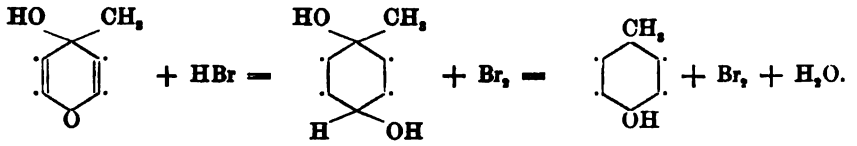




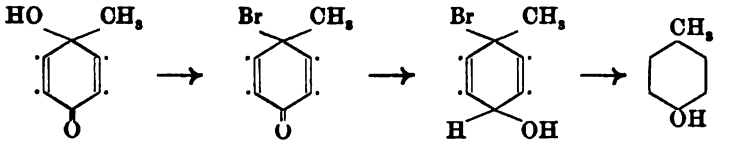
Die Chinole verhalten sich gegen Alkalien wie schwache SS., jedoch in verschieden starkem Grad. Manche sind glatt in Alkalien l., manche bei Ggw. von A. Durch reduzierende Mittel, wie Zinkstaub in Eg. oder NH_4Cl-Lsg., schweflige S., Eisenvitriol in Soda, HBr und PBr_5 entstehen ausnahmslos einwertige Phenole:



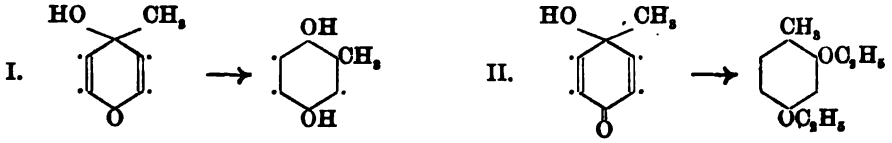
Die Reduktion mit HBr entspricht vermutlich der Gleichung:



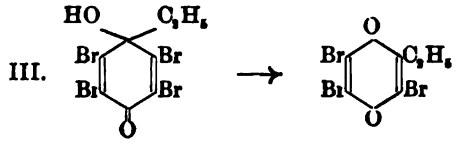
Mit PBr_5 scheint der Verlauf der Rk. ein anderer zu sein, trotzdem er zum selben Endprod. führt:



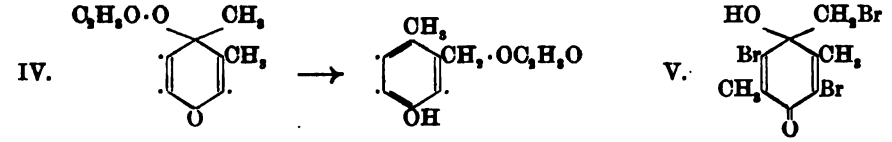
Bei partiell bromierten Chinolen, z. B. Dibrom-p-toluchinol, findet neben der Reduktion gleichzeitig Bromierung statt. Die leichte Reduzierbarkeit ist, sogar in erhöhtem Maße, auch den Acidylverbb. der Chinole eigen. Es entstehen hierbei gleich die entacidylieten Stammphenole. So wird z. B. Tribrom-m-xylochinol durch HBr erst bei 100° reduziert, während seine Acetylverb. schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen wird. Der reduzierenden Wirkung des HBr ist es wohl auch zuzuschreiben, daß man bei der Behandlung von Chinolen mit Acetylbromid Phenole erhält. HCl wirkt schwerer auf Chinole, erst bei Ggw. von $ZnCl_2$ oder bei 100° findet B. der entsprechenden chlorierten Pseudophenole statt. Ähnlich wirkt Acetylchlorid bei 100°. — Die Chinole sind vielseitigen molekularen Umlagerungen fähig; hierbei unterscheiden sich die persubstituierten Chinole wesentlich von den einfacheren. Nach BAMBERGER kann sowohl das paraständige Methyl, wie die Hydroxylgruppe an den benachbarten Kernkohlenstoff wandern; ersteres findet statt durch schweflige S. oder NaOH, letzteres neben ersterem durch alkoh. H_2SO_4 unter gleichzeitiger Ätherifizierung. Isomerisationen dieser Art sind natürlich bei den persubstituierten Chinolen



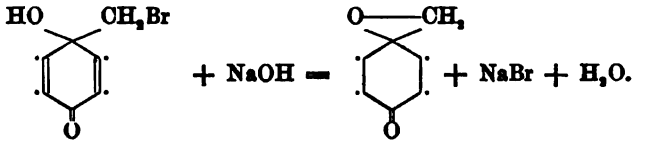
nicht möglich. In gewissen Fällen, wie ZINCKE beobachtet hat, findet jedoch auch bei persubstituierten Chinolen unter Verdrängung eines Halogens Umlagerung (durch kons. H_2SO_4 z. B.) statt (III.):



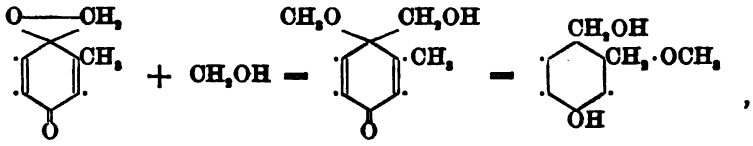
Auch der Platzwechsel des Hydroxyls kann bei persubstituierten Phenolen, welche ein zum OH orthoständiges Methyl besitzen, herbeigeführt werden (IV.). Eine



Sonderstelluug nehmen die aus halogenierten Pseudophenolen (z. B. aus Pseudocumenoltribromid) entstehenden Chinole (V.) ein. Sie bilden zwar auch Säurerester u. sind auch ebenso leicht reduzierbar wie die anderen Chinole; Mittel, die nascierenden H entwickeln, nehmen hierbei gleichzeitig ein Halogen der Seitenkette heraus. Auffallend ist die Reduzierbarkeit solcher Chinole durch kochendes Essigsäureanhydrid. Besonders kennzeichnend aber ist das Verhalten gegen NaOH. Durch 1 Mol. NaOH entstehen unter Abspaltung von HBr die von ZINCKE entdeckten Oxyde (vgl. vorstehendes Ref.):

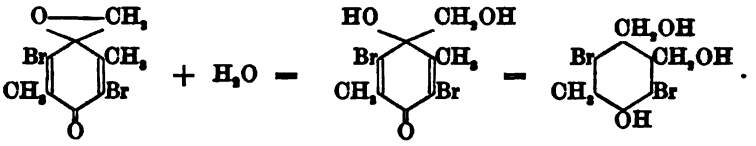


Durch überschüssige Lauge lagert sich, wenn das Chinol gleichzeitig ein orthoständiges Methyl enhält, je nach dem Lösungsmittel 1 Mol. W., A. an unter sofortiger Umlagerung, z. B.:



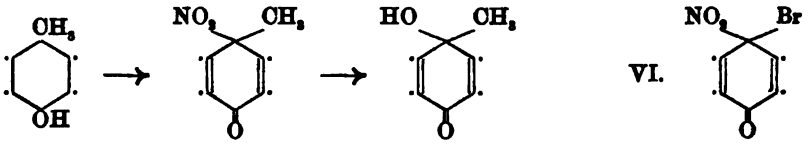
ein Beweis, daß die Wanderung der Gruppe OH, CH_3 etc. auch für persubstituierte Chinole typisch ist.

Vf. hat gemeinsam mit **Sigel** die Einw. von wässerig-acetonischem NaOH auf das aus Dibrompseudocumylchinol entstehende Oxyd untersucht und thatsächlich die Anlagerung eines Mol. H_2O unter B. des *Dibromoxypseudocumylen-o-glykols*, $C_9H_{10}O_3Br_2$, (feine Nädelchen; F. 154° unter Zers. Ll. in A. und Eg., swl. in Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe) konstatieren können:

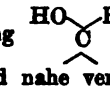


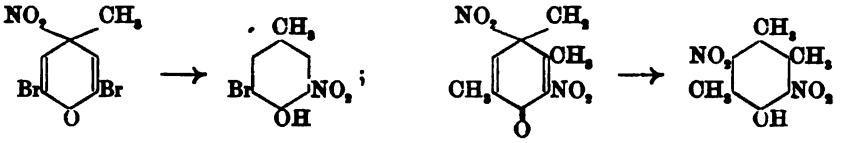
Diacetylverb., $C_{13}H_{14}O_5Br_2$, feine Nädelchen aus Eg. F. 174—175°.

Bildungsweisen der Chinole kennt man bisher drei: a) nach BAMBERGER durch Umlagerung von Arylhydroxylaminen mit H_2SO_4 in Imidochinole, die dann in Chinole übergehen; b) nach ZINCKE erhält man halogenierte Chinole durch Erh. der entsprechenden Phenole mit starker HNO_3; in diesem Falle entstehen die vom Vf. aufgefundenen cyklischen Nitroketone als Zwischenprodd.:



c) wenn man halogenierte Phenole, in Eg., Bzl., Ä. gel., mit Stickoxyden behandelt. (Vgl. das folgende Ref.) Die B. von Chinolen ist anscheinend an das Vorhandensein eines zur Ketongruppe paraständigen Alkyls gebunden. Orthochinole sind noch nicht bekannt; ebenso liefern Nitroketone (V.) an Stelle von Chinolen Chinone, da die

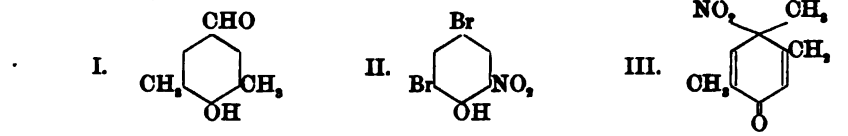
Gruppierung  in ringförmigen Verbb. nicht beständig ist. — Die Nitroketone sind nahe verwandt mit den Chinolen. Es bleibt noch fraglich, ob sie als Nitrite der Chinole oder als echte Nitrokörper aufzufassen sind. Für ersteres spricht die Umwandlungsfähigkeit in Chinole bei höherer Temperatur. Ihre B. durch Einw. von kalter, konz. HNO_3 erfolgt besonders leicht bei hoch halogenierten Phenolen. Sie lassen sich leicht unter Abspaltung von HNO_3 zu den Phenolen reduzieren, u. besitzen wie die Chinole das Bestreben, in echte Benzolderivate überzugehen, wobei, soweit bisher bekannt, die Nitrogruppe in den Kern wandert:



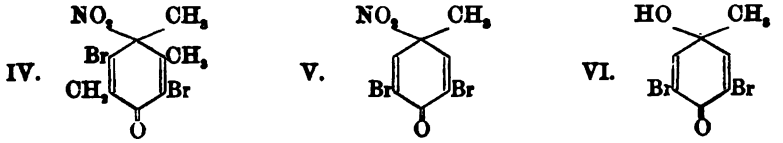
Die Nitroketone entstehen auch eben so leicht aus den ÄÄ. der Phenole. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 443—55. 8/2. [11/1.] Greifswald. Chem. Inst.) HÖNIGSBERGER.

K. Auwers, *Über das Nitroketon und das Chinol des Dibrom-p-kresols.* THIELE u. EICHWEDE (LIEBIG's Ann. **311**. 363; C. **1900**. II. 373) fanden, daſs Mesitol durch Äthyl- oder Amylnitrit in alkoh. Lsg. zum p-Oxymesitylenaldehyd (I.) oxydiert, und Tribromphenol durch dieselben Mittel in o-Nitrodibromphenol (II.) verwandelt wird.

Ähnliche Beobachtungen machte ZINCKE (J. pr. Chem. [2] **61**. 561; **63**. 183; C. **1900**. II. 435; **1901**. I. 891) an bromierten Phenolen, fand aber auſserdem am o-Brom-p-kresol, daſs auch orthoständiger H durch die Nitrogruppe ersetzt werden könne. Vf. hat nun seinerseits die Einw. von Stickoxyden auf Phenole studiert. Gewöhnliches Phenol wird in ein Gemisch von o- und p-Nitrophenol verwandelt; paraalkylierte Phenole scheinen unter den Bedingungen des Vf.'s (Einleiten von Stickoxyden aus $PbNO_3$ oder arseniger S. und Salpetersäure in die k. benzolische Lsg. der Phenole) cyklische Nitroketone zu liefern, die man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels entweder als solche oder in Form ihrer beständigeren Umwandlungsprodd. der Chinole erhält. Pseudocumenol und sein Dibromderivat liefern die schon früher dargestellten Nitroketone (F. 86 u. 103—104°) (III. u. IV.); das aus Dibrom-p-kresol erhaltene Nitroketon zers. sich jedoch rasch unter B. des entsprechenden Chinols (V. und VI.).

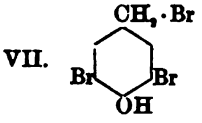


Vf. hat sich eingehender mit den Umwandlungsprodd. des Dibrom-p-kresols beschäftigt (vgl. d. vorstehende Ref.). Das demselben entsprechende *2,6-Dibrom-4-methylnitro-1-ketodihydrobenzol* (V.), $C_7H_5O_3NBr_2$, stellt man durch Verreiben des Phenols mit gut gekühlter konz. HCl(·1,4) dar. Die Verb. ist sehr zersetzlich; frisch dargestellt, ist sie rein weiſs; beim Stehen färbt sie sich gelblich bis dunkelbraun. F. 62—65° unter Zers. Ll. in den gebräuchlichen Mitteln. Sie geht durch Zers.

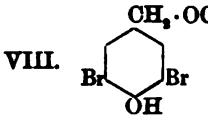


nicht nur in das entsprechende Chinol (VI.), sondern unter anderen Bedingungen z. B. (durch längeres Stehen des Nitroketons unter W.) auch in *o-Brom-o-nitro-p-kresol* (F. 69°) infolge Wanderung der Nitrogruppe über. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich am glattesten, wenn man frisch dargestelltes Nitroketon feucht an der Luft stehen läßt. Acetylverb des o-Brom-o-nitro-p-kresols, $C_9H_8O_4NCr$, F. 110—111°.

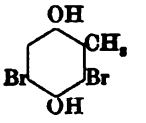
o-Dibrom-p-methylchinol (VI.), $C_7H_6O_2Br_2$. Dasselbe entsteht bei der Zers. des entsprechenden Nitroketons in essigsaurer Lsg. bei 40—50°; beim Verdunsten der Lsg. scheidet sich das Chinol in diamantglänzenden Prismen und Tafeln ab. Ausbeute 30%. Auch beim Liegen an der Luft oder im Exsikkator über H_2SO_4, besonders bei 70—75°. Die Ausbeute bei diesem Verf. schwankt zwischen 30—80%. Am besten erhält man das Chinol direkt aus Dibrom-p-kresol in essigsaurer Lsg. durch Einleiten von Stickoxyden unter Kühlung (bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Bromnitro-p-kresol), bis die Fl. schwarzgrün gefärbt ist. Beim Verdunsten innerhalb 1—2 Tagen scheidet sich das Chinol in derben Krystallen des monoklinen Systems ab. F. 134,5° Zl. in h. W., A., Eg., wl. in Bzl. Die Methode ist nicht absolut sicher. Mitunter wurde als Nebenprod. das alkaliunl. *Dibrom-p-oxybenzylbromid* (VII.) (F. 149°, Pseudophenol), welches in der Kälte durch A. leicht in den alkalilöslichen *Dibrom-p-oxy-benzyläthyläther* (VIII.) (F. 95°) übergeht (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3376. 3378; C. **1900**. I. 192). — Das Dibrom-p-methylchinol besitzt ausgeprägte saure Eigenschaften; es ist ll. in verd. NaOH, unter Verlust seines halben Bromgehaltes. — Acetylverb., $C_9H_8O_3Br_2$, entsteht leicht durch Kochen des Chinols mit Essigsäureanhydrid. Feine Nadeln aus verdünnter Essigsäure, rhombenförmige Krystalle aus Methylalkohol. F. 116—117°. — Benzoylverb. $C_{14}H_{10}O_3Br_2$ entsteht nach EINHORN-HOLLANDT aus dem Chinol. Körnige Krystalle aus Amylalkohol. F. 204°. — Das Chinol und seine Derivate sind durch Zinkstaub leicht zu dem entsprechenden Phenol reduzierbar. Auch durch HBr findet Reduktion statt, jedoch entsteht in diesem Falle *Tribrom-p-kresol*, $C_7H_5OBr_3$. Nadeln aus verd. Essigsäure; F. 96°. (WAGNER. Inaug.-Diss. Marburg. 1899. F. 102°.) Acetylverb. des Tribrom-p-kresols. F. 72—73° (WAGNER 77°). — Tetrabrom-p-kresol, $C_7H_4OBr_4$, F. 193—194° (WAGNER 196°). — Durch Einw. von PBr_5 auf Dibrom-p-methylchinol entsteht ebenfalls Tribromkresol. — Schließlich berichtigt Vf., daß das von CLAUS u. HIRSCH (J. pr. Chem. [2] **39**. 60) dargest. Dibromtoluhydrochinon (IX.) nach dem



VII.



VIII.

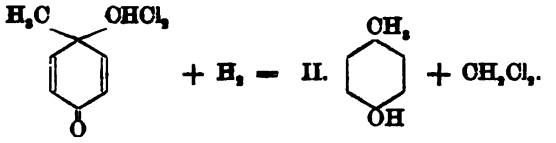


IX.

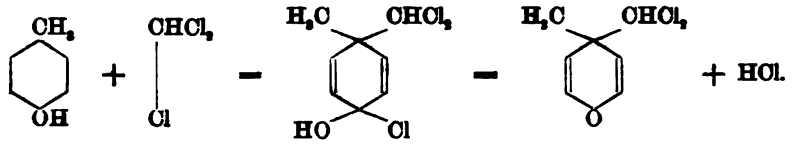
Umkrystallisieren aus Bzl. bei 149—150° schm., während die Entdecker 117° angeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 455—64. 6/2. [11/1.] Heidelberg. Univ.-Lab. und Greifswald. Chem. Institut.) HÖNIGSBERGER.

K. Auwers und **F. Winternitz**, *Über cyklische Ketone aus Chloroform und Phenolen*. Vor längerer Zeit wurde von AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2976; **18**. 2655) berichtet, daß die REIMER-TIEMANN'sche Rk., auf Pseudocumenol angewandt, als Hauptprod. nicht den erwarteten Oxyaldehyd, sondern einen alkaliunl., chlorhaltigen Körper liefert, dessen empirische Formel sich von der des Oxyaldehyds durch den Ersatz eines O-Atoms gegen 2Cl-Atome ableitet. Die Vff. haben nun festgestellt, daß alle in Parastellung alkylierten Phenole, wie p-Kresol, as-m-Xylol u. Mesitol in der angegebenen Weise mit Chlf. u. Alkali reagieren; dagegen liefern Phenole, wie Pikrinsäure und Tribromphenol, die in Parastellung wohl einen Substituenten, aber kein Alkyl enthalten, keine derartigen Prodd. Die Ähnlichkeit der B.

dieser Chlorderivate aus paraalkylierter Phenole mit der B. von Chinolen aus paraalkylierten Phenolen und Phenylhydroxylaminen (vgl. die vorstehenden Reff.) macht es naheliegend, diese Chlorderivate ebenfalls als cyklische Ketone (I.) aufzufassen, u. den Vff. ist es gelungen, durch Reduktion dieser Verbb. mit Zinkstaub und Eg. zu Phenolen (II.) einen Beweis für diese Auffassung zu erbringen. Für dieselbe spricht



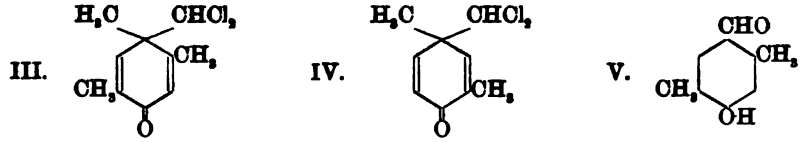
auch die hervorragende Krystallisationsfähigkeit dieser Körper. Bemerkenswert ist die geringe Reaktionsfähigkeit des Halogens; es ist indifferent gegen kochende Laugen, organische Basen etc. Ihre Entstehung läßt sich in folgender Weise plausibel machen:



Die Vff. gedenken diese eigentümliche Additionsfähigkeit paraalkylierter Phenole systematisch zu studieren.

Experimenteller Teil: *2,4,5-Trimethyl-4-dichlormethyl-1-ketodihydrobenzol* (III.). Gegenüber den früheren Angaben über diese Verb. wird jetzt erwähnt, daß sie nach Beendigung der Rk. mit Wasserdampf direkt abgetrieben wird, und sehr beständig gegen Na-Acetat, Essigsäureanhydrid und $AlCl_3$ ist. Sie läßt sich durch Zink und Eisessig leicht reduzieren. Das entweichende Methylenchlorid konnte vorläufig nur durch den Geruch nachgewiesen werden. Das mit Soda neutralisierte Gemisch wird mit Wasserdampf behandelt; aus dem Destillat wird dann Pseudocumenol (F. 69°) gewonnen. — Das *Dibromid*, $C_6Br_2(CH_3)_2CHCl_2:O$, des Ketons erhält man in analoger Weise aus Dibrompseudocumenol (F. 149°), derbe Prismen aus Petroläther. F. 99—100°. — p-Methyldichlormethylketodihydrobenzol (I.), $C_8H_8OCl_2$. p-Kresol, Ätznatron in W. und Chlf. werden 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das gebildete Keton wird mit Wasserdampf abgetrieben. Feine Nadeln aus Petroläther vom F. 55°. Ll. in allen organischen Mitteln. Als Nebenprod. gewinnt man *Homosalicylaldehyd*, $(C_6H_3)(CH_3)^1(OH)^4(CHO)^5$, F. 56°. — o-Kresol reagiert mit Chlf. und NaOH nicht in dieser glatten Weise.

2,4-Dimethyl-4-dichlormethyl-1-ketodihydrobenzol (IV.), $C_9H_{10}OCl_2$, entsteht analog aus as-m-Xylenol. Derbe Krystalle aus Petroläther vom F. 56°. Daneben entsteht ein ebenfalls mit Wasserdampf flüchtiger, in Alkalien mit gelber Farbe l. Körper, der wahrscheinlich Dimethylsalicylaldehyd darstellt, $C_6H_2(OH)(CH_3)_2CHO$. — Aus p-Xylenol entsteht kein analoges Keton, dagegen neben geringen Mengen eines Körpers (F. 154°) als Hauptprod. *Dimethyl-p-oxybenzaldehyd* (V.). Lange Nadeln



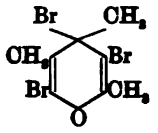
aus verd. A. F. 129—130°. (Identisch mit dem Prod. von Gattermann u. Steckhahn.) — Auch Mesitol reagiert in der angegebenen Weise mit Chlf., jedoch wurde

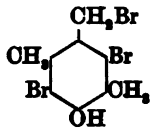
das Keton wegen der Kostbarkeit des Materials nicht rein dargestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 465—71. 8/2. [11/1.] Greifswald. Chem. Inst.) HÖNIGSBERGER.

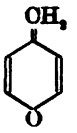
Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride.* Allgemeiner Teil. Durch Einw. von Halogen auf Phenole entstehen neben normalen Ketohaloiden isomere Verbb., die in Alkali unl. sind und sich durch grofse Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Der erste Repräsentant dieser auf Vorschlag des Vf.'s Pseudobromide, bezw. -chloride genannten Verbb., das Dibrompseudocumenolbromid, ist von AUWERS (Ber. Dtsch. chem Ges. **28**. 2887; C. **96**. I. 30) dargestellt worden. Die Frage ihrer Konstitution ist von AUWERS und vom Vf. in einer Reihe von Abhandlungen diskutiert worden. In den vorliegenden Mitteilungen (vgl. die folgenden Rff.) berichtet Vf. über die Resultate einer gröfseren Anzahl von Verss. über die Einw. von Br und Cl auf verschiedenartige Phenole unter besonderer Berücksichtigung der Pseudohalogenide.

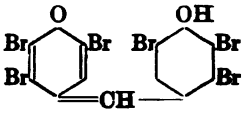
Die Pseudoverbb. sind schwerer reduzierbar, als die normalen Verbb., jedoch führt die Reduktion zu den gleichen Prodd. Die für die normalen Ketochloride charakteristischen, durch W., Alkali oder Chlorkalk bewirkten Ringspaltungen treten bei den Pseudohalogeniden nicht ein. Dagegen können sie leicht ein oder zwei Atome Br gegen OH, OCH_3, OC_2H_3O, NHC_6H_5 etc. austauschen und die entstehenden Prodd. sind meistens, im Gegegensatz zu den ursprünglichen Verbb., normale Phenole. Vf. hat schon früher (J. pr. Chem. **56**. 157; C. **97**. II. 940) für das Dibrompseudocumenolbromid die Formel I. aufgestellt, während AUWERS in seiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2978; C. **1900**. I. 33) die Formel II. für die wahrscheinlichste hinstellt. Während sich die Frage der Konstitution dieser Verbb. auch jetzt noch nicht einwandfrei entscheiden läfst, ist es Vf. gelungen, Beweise für seine Ansicht über den Verlauf der Rkk. bei den Pseudobromiden beizubringen.

Nach Ansicht des Vf.'s entsteht aus den Pseudobromiden unter Abspaltung von HBr ein Methylenchinon (III.), das im stande ist, W., AA., Essigsäure etc. zu addieren

I. 

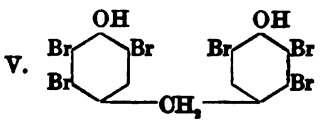
II. 

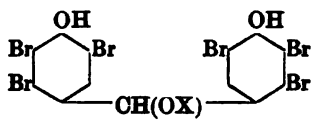
III. 

IV. 

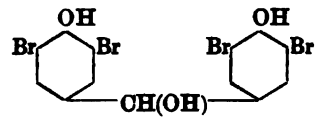
und dann normale Phenolderivate liefert. Weder vom Vf., bei seinen Verss. in der Toluolreihe und bei der Unters. des p-Äthylphenols, noch von AUWERS bei Unters. von Xylol- und Pseudocumolderivaten konnten solche Zwischenprodd. gefafst werden. Günstigere Resultate lieferten die Unterss. in der Diphenylmethanreihe. p-Dioxydiphenylmethan (vgl. J. pr. Chem. **58**. 441; C. **99**. I. 255) giebt ein Pseudobromid, das Heptabromdioxydiphenylmethan, das in ein phenyliertes Methylenchinon, bezw. Benzylidenchinon (IV.) übergeführt werden kann. Bei der Reduktion geht dasselbe in Hexabromdioxydiphenylmethan (V.) über, aus dem es durch Oxydation nicht gewonnen werden kann.

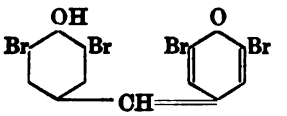
Das Heptabromdioxydiphenylmethan, bezw. das Chinon giebt mit W., AA., Anilin etc. wie die Pseudobromide der Benzolreihe wirkliche Phenolderivate, die der Formel VI. entsprechen (X = H, CH_3, C_6H_5 etc.; OX = NHC_6H_5 etc.), während die Essig-

V. 

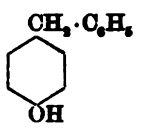
VI. 

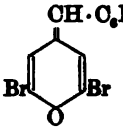
säureverbindung den Chinoncharakter beibehält. Auch aus dem Tetrabromdioxybenzhydrol (VII.) konnte ein Pseudopentabromid und aus diesem durch Einw. von W. oder H_2SO_4 ein Chinon (VIII.) erhalten werden. Da diese Chinone gleichzeitig Phenole

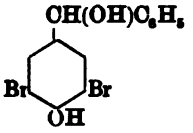
VII. 

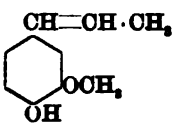
VIII. 

sind, muſs ihr Verhalten von dem der Methylenchinone der Benzolreihe abweichen. Es gelang jedoch, auch einfachere Methylenchinone darzustellen. So konnte aus p-Benzylphenol (IX.) ein Chinon (X.) gewonnen werden, das intensiv gelb gefärbt, sehr reaktionsfähig und namentlich leicht durch Aufnahme von W. in die Verb. XI. übergeht. Das zugehörige Pseudobromid konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Isoeugenol (XII) lieferte zwei Pseudobromide — ein Tri- und ein Tetrabromid —

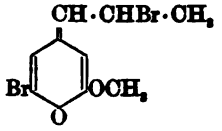
IX. 

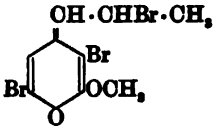
X. 

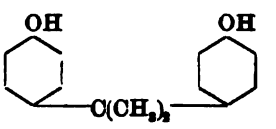
XI. 

XII. 

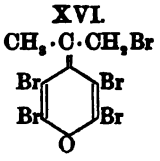
die in die beiden Methylenchinone XIII. u. XIV. übergeführt werden konnten. Diese verhalten sich genau wie die Methylenchinone des Diphenylmethans. Eugenol liefert kein Pseudobromid. Aus dem Kondensationsprod. von Aceton u. Phenol (XV.) lieſsen

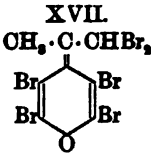
XIII. 

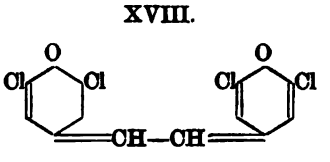
XIV. 

XV. 

sich zwei Pseudobromide und zwei sehr charakteristische Methylenchinone des Isopropylphenols (XVI. u. XVII.) darstellen, die sich durch groſse Beständigkeit und entsprechend geringere Additionsfähigkeit von den anderen Methylenchinonen unterscheiden. Auch aus Derivaten des Stilbens und zwar aus Tetrachlor- bezw. Tetrabromdioxystilben (vergl. J. pr. Chem. **59**. 228; C. **99**. I. 844) wurden entsprechende chlor- (XVIII.), bezw. bromhaltige Chinone erhalten, die in diesem Falle Doppel-

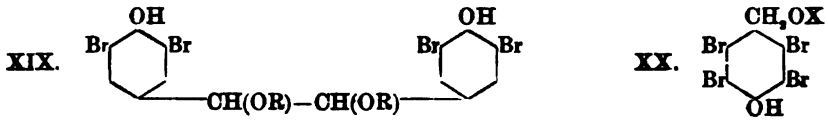
XVI. 

XVII. 

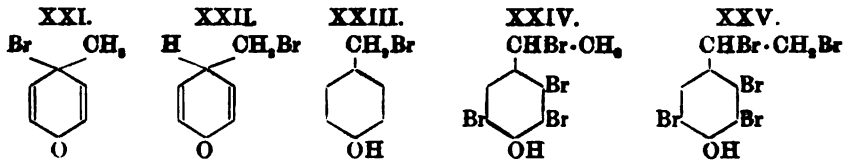
XVIII. 

methylenchinone sind. Diese zeichnen sich durch groſse Schwerlöslichkeit aus, sind aber trotzdem sehr reaktionsfähig. Als Doppelchinone nehmen sie 2 Mol. des hinzutretenden Körpers auf. Abweichend ist ihr Verhalten gegen Wasserstoff. Unter Aufnahme von nur 2 Atomen gehen sie in die Ausgangsprodd. — Tetrachlor-, bezw. Tetrabromdioxystilben — zurück. Durch Addition von 2 Mol. HCl, bezw. HBr werden die Chinone in Pseudohalogenverbb. (z. B. $C_{14}H_8Cl_6O_2$) übergeführt, die auch aus Tetrachlor-, bezw. Tetrabromdioxystilben durch Addition von Halogen erhalten werden können. Die Pseudohalogenverb. giebt sehr leicht wieder 2 Mol. HBr ab und geht wieder in das Chinon über. Durch W., A., Natriumacetat in Eg. etc. wird sie in

Verbb. vom Typus der Formel XIX. übergeführt. Die in verschiedenen Reihen gemachten Beobachtungen beweisen, daſs die Reaktionsfähigkeit der Pseudohalogenverbb. darauf beruht, daſs sie sehr leicht Halogenwasserstoff abspalten und in chinonartige Körper übergehen, die ihrerseits verschiedene Substanzen direkt addieren können. Auch bei der Einw. von Halogenwasserstoffen auf Verbb. vom Typus XX. und bei der Umwandlung der

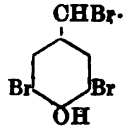


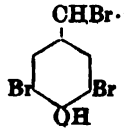
Oxyverbb. in Ä. durch einfaches Kochen mit AA. findet nach Ansicht des Vf.'s intermediär die B. von Chinon statt. Das charakteristische Verhalten der Pseudobromide, bei allen Rkk. chinonartige Zwischenprodd. zu bilden, läſst sich gleich gut durch die Formeln XXI., XXII. u. XXIII. erklären. Gegen die vom Vf. zuerst aufgestellte Formel XXI. spricht, daſs sich keine einfachen Beziehungen zwischen Oxyketonen, Nitroketonen u. Pseudoverbb. haben feststellen lassen, u. daſs gewisse ungesättigte Phenole leicht in Pseudoverbb. übergehen. Die durch Addition von HBr, bezw. Br_2 an p-Vinyltribromphenol und an das isomere Bromvinyldibromphenol entstehenden Verbb. XXIV., XXV., XXVI. u. XXVII. sind keine gewöhnlichen Phenolderivate,

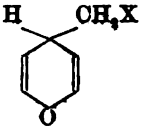


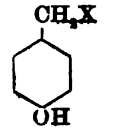
sondern alkaliunl. Pseudobromide. Die B. von Pseudohalogenverbb. aus ungesättigten Phenolen zeigt, daſs es sich bei der Entstehung der Pseudohalogenverbb. nicht, wie Vf. zuerst annahm, um einen Oxydationsvorgang, sondern um eine Substitution in der Seitenkette handelt (vergl. Auwers, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2984; C. **1900**. I. 33). Es kommen für die Pseudohalogenverbb. daher nur noch die Formeln XXII. und XXIII. in Betracht. Die B. eines Chinons als Zwischenprod. läſst sich auch aus der Phenolformel erklären. Vf. hält jedoch die Ketonformel für die wahrscheinlichere, weil nicht anzunehmen ist, daſs Verbb. von der Formel XXIII. bei keiner Rk. ihren Phenolcharakter zur Geltung bringen können. Gegen Essigsäureanhydrid verhalten sich die Pseudobromide nur scheinbar wie Phenole. Auch bei dieser Rk. treten Chinone als Zwischenprodd. auf. Das Verhalten der Pseudobromide gegen Alkali ist sehr verschieden, so daſs sich aus demselben keine allgemeinen Schlüsse ziehen lassen. Wie Auwers, glaubt auch Vf., daſs sich ein direkter Beweis, daſs den Pseudohalogeniden die Ketonformel zukommt, auch auf physikal. Wege nicht wird führen lassen. Für die Ansichten des Vf.'s über den Verlauf der Rkk. spricht, daſs einige Derivate in zwei Formen existieren, die nur die Phenol- und Ketoform sein können. Dies ist der Fall bei dem Reduktionsprod. und dem Wasserprod. des Benylidenchinons IV. (vergl. J. pr. Chem. **58**. 441; C. **99**. I. 253). Als Stütze für die Ketonformel können auch die Acetylverbb. herangezogen werden, die sich abweichend von den Methylverbb. nur unter Zers. in Alkali lösen. Das abweichende Verhalten tritt besonders bei den Acetylderivaten aus dem Heptabromdioxydiphenylmethan und aus dem Chinon des Dibrombenzylphenols hervor, bei denen deutlich die B. von Chinonen bei der Einw. von Alkali beobachtet werden kann. Es existieren demnach 2 Reihen von Derivaten der Pseudohalogenide, die dem Typus der Formeln XXVIII. u. XXIX. entsprechen. Die Halogen- und Säureverbb. entsprechen dem Typus XXVIII., die

Alkohol- und Aminverbb. dem Typus XXIX. Ist X H oder OH, so existieren bei einigen Verbb. beide Formen, in allen Fällen ist aber Form XXVIII. wenig beständig

XXVI. 

XXVII. 

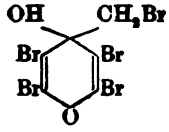
XXVIII. 

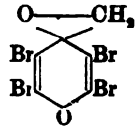
XXIX. 

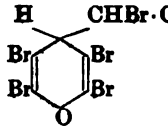
und geht leicht in XXIX. über. Verss., Oxyalkylverbb. der chinoiden Form und alkalil. Acetylverbb. darzustellen, haben noch nicht zu einwandfreien Resultaten geführt.

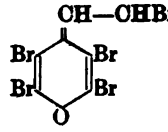
Gegen Salpetersäure zeigen die Pseudobromide der Benzolreihe ein gleichartiges Verhalten. Sie werden in Chinole (XXX.) übergeführt, die durch Einw. von Alkali eigenartige Äthylenoxydketone (XXXI.) liefern.

In einem Nachtrage giebt Vf. an, daſs auch aus dem Heptabromide des p-Äthylphenols (XXXII.) ein Chinon (XXXIII.) erhalten werden konnte. Hexa- u. Penta-

XXX. 

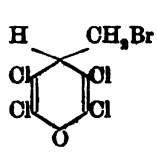
XXXI. 

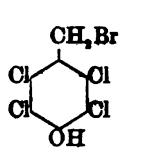
XXXII. 

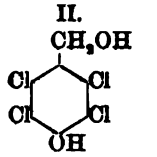
XXXIII. 

bromid geben auch Chinone, die sich aber leicht polymerisieren. (LIEBIG's Ann. **330**. 145—78. 30/1. 1902. [13/12. 1901.] Chem. Inst. der Univ. Marburg.) ALEXANDER.

Th. Zincke u. **K. Wiederhold**, I. *Über die Einwirkung von Brom auf Tetrachlor-p-kresolpseudobromid und Umwandlungsprodukte.* (Theoretisches vergl. vorst. Ref.) — *Tetrachlor-p-kresolpseudobromid* (Tetrachlor-p-oxybenzylbromid.) (I.) B. Tetrachlor-p-kresol wird im geschlossenen Rohre einige Stunden lang auf 100° erhitzt. Weiſse, glänzende Nadeln (aus h. Bzn.) F. 159—160°, ll. in Aceton, Ä., Eg., Bzl., wl. in Bzn. — Wird bei der Reduktion durch Behandlung mit Zn u. HCl in äth. Lsg. (nicht durch Zinnchlorür) wieder in Tetrachlor-p-kresol übergeführt. — Das Pseudobromid ist in Sodalsg. u. verd. Alkali zunächst unl. Bei längerer Einw. findet schon in der Kälte vollständige Lsg. statt. In der Wärme u. bei Ggw. von Aceton ist die Einw. nach kurzer Zeit beendet. Die Konstitution der unter Abspaltung von HBr bei der Einw. von Alkali entstehenden Verb. $C_7H_2OCl_4$ ist noch nicht festgestellt. — *Tetrachlor-p-oxybenzylalkohol* (II.) B. Tetrachlorpseudobromid wird in Aceton gelöst u. die Lsg. mit etwas W. kurze Zeit gekocht. Nädelchen (aus h. Bzl.), groſse, glänzende Nadeln (aus verd. Aceton), F. 187—188° (unter Aufschäumen), ll. in A., Ä., Aceton, Eg., wl. in Bzl. u. Bzn. Ll. in Sodalsg. u. verd. Alkali. Giebt mit Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid die *Diacetylverbindung*, $C_6Cl_4(OC_2H_3O)(CH_2OC_2H_3O)$. Lange, weiſse Nadeln (aus Lg.), F. 120°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Durch Einw. von HNO_3 (D. 1,4) auf die eisessigs. Lsg. des Oxyalkohols entsteht ein Nitroketon (III.)

I. 

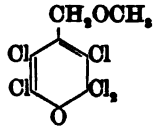
bezw. 

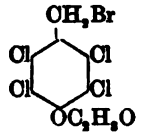
II. 

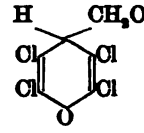
III.

Ist sehr leicht zersetzlich u. kann nicht umkrystallisiert werden, F. 140° (unter Zers.).

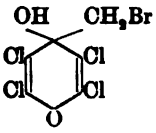
Beim Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,5) geht es in Chloranil über. — *Tetrachlor-p-oxybenzylmethyläther*, $C_8H_6O_2Cl_4$, entsteht beim Kochen des Pseudobromids mit CH_3OH. Lange, weiße Nadeln (aus h. Bzn.), F. 152—153°. Durch Erhitzen mit überschüssigem Br auf 100° im Einschmelzrohre kann der Ä. wieder in das Pseudobromid übergeführt werden. Bei der Einw. vor Chlor auf die eisessigsaure Lsg. des Ä. entsteht ein *Ketochlorid* (IV.). Große, anscheinend monokline Krystalle, F. 70—72°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Verb. zeigt das allgemeine Verhalten der Ketochloride. Wie aus dem Oxyalkohol, entsteht aus dem Methyläther bei der Einw. von HNO_3 (D. 1,4) ein *Nitroketon*, $C_8H_5O_4NCl_4$, ll. in Bzl., Ä., Eg., wl. in Bzn., aber nicht umkrystallisierbar, F. 100—140° unter Abgabe von Stickoxyden. — *Acetylderivat des Tetrachlor-p-oxybenzylbromids* (V.) B. Tetrachlor-p-kresolbromid wird 2 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid gekocht. Weiße, perlmutterglänzende Blättchen (aus Bzn.), F. 128°, ll. in A., Eg., Aceton, Bzl., wl. in Bzn. u. Lg. Geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat in das Diacetat des Tetrachlor-p-oxybenzylalkohols über. — Bei kurzem Kochen des Pseudobromids mit Essigsäure und Natriumacetat entsteht die *Acetylverbindung* VI. Kleine, weiße Nadeln (aus Eg.) Ll. in Ä., Aceton,

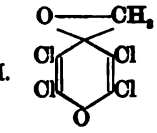
IV. 

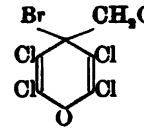
V. 

VI. 

A., Bzl., wl. in Bzn., F. 170°. Giebt mit Natriumacetat u. Anhydrid das Diacetat. Durch Alkali wird es zum Oxyalkohol verseift. — Wirkt HNO_3 (D. 1,4) auf das Pseudobromid ein, so entsteht *Tetrachlorbromtoluoxyketon* (Tetrachlorbromtoluchinol) (VII.) Dicke, glänzende Nadeln (aus Chlf. + Bzn.), F. 163—164°, ll. in Ä., A., Eg., wl. in Bzl. u. Chlf., swl. in Bzn. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf das Oxyketon entsteht das entsprechende *Acetylderivat*, $C_6Cl_4O(OC_2H_3O)\cdot CH_2Br$. Farblose, glänzende Blättchen, F. 143—144°, ll. in Eg. u. A. Reduktionsmittel führen die Oxyketone sowohl, wie die Acetylverb. in Tetrachlor-p-kresol über. Alkali entzieht dem Oxyketon sofort 1 Mol. HBr, u. es entsteht das *Oxyd* $C_7H_2Cl_4O_2$ (VIII.) Kleine, glasglänzende Nadeln (aus h. Bzn.), F. 165—166°, ll. in Aceton, wl. in A., Ä., Eg., swl. in Bzn. Wird dieses Oxyd mit Acetylbromid in geschlossenem Rohre auf 100° erhitzt, so entsteht eine *Acetylverbindung* $C_9H_5O_3Cl_4Br$, die nicht identisch ist mit dem Acetylderivate des Tetrachlorbromoxyketons, und der deshalb die Formel IX. zukommen muß. Glänzende, weiße Blättchen (aus verd. Essigsäure),

VII. 

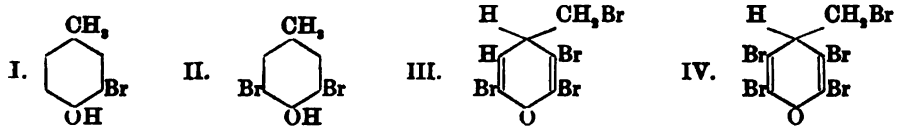
VIII. 

IX. 

F. 105° (unscharf), ll. in A., Ä., Aceton, Eg., wl. in Bzn. Acetylchlorid liefert die entsprechende *Chlorverbindung* $C_9H_5O_3Cl_5$. Glänzende Blättchen (aus verd. Essigs.), F. 106—108°, ll. in Eg., A., Ä. (Liebig's Ann. **320**. 179—98. 30/1. 1902. [13/12. 1901.] Chem. Inst. d. Univ. Marburg). Alexander.

Th. Zincke u. K. Wiederhold, II. *Über die Einwirkung von Brom auf p-Kresol: Substitutionsprodukte und Pseudobromide des p-Kresols.* Durch Einw. von Brom auf p-Kresol können Substitutionsprodd. Pseudobromide und normale Ketobromide erhalten werden. Bei der Einw. von Brom in Chloroformlsg. entstehen das Mono-, Di- u. Tribromderivat, aus letzterem kann das Tetrabromderivat erhalten werden. Das Monobromderivat kann in zwei, das Dibromderivat in vier Formen existieren. Da

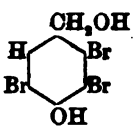
zweifellos kein Br in Metastellung zur OH-Gruppe tritt, sind die Formeln I. und II. die richtigen. Das Tribromderivat liefert beim Erhitzen mit Br ein Tri- (III.) und ein Tetrabrompseudobromid (IV.). Letzteres kann auch aus dem Tetrabrom-p-kresol erhalten werden. Wirkt Br bei Ggw. von W. auf p-Kresol ein, so entstehen normale Ketobromide, die aber nur bei der Einw. von unterbromiger S. (Bromkalk) auf die gebromten p-Kresole rein erhalten werden können. (Letztere Verbb. sollen später beschrieben werden.) Chlorkalklsg. führt zu Chlorbromketonen. — Die Pseudobromide gleichen in jeder Beziehung dem Tetrachlorpseudobromid (vergl. das vorstehende Ref.), nur konnten aus dem Tetrabrom-p-oxybenzylalkohol und reinem Methyläther keine Nitroketone erhalten werden, auch die Einw. von Alkali scheint anders zu verlaufen, wie in der Chlorreihe. Bei der Einw. von HNO_3 entsteht ebenfalls ein Oxyketon, das durch Alkali unter Abspaltung von HBr in die entsprechende Äthylenoxydverb. übergeführt wird.

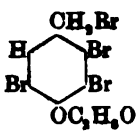


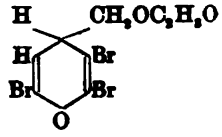
Experimenteller Teil. Substitutionsprodd. des p-Kresols. *Monobrom-p-kresol*, C_7H_7OBr. B. p-Kresol wird in der 5—6fachen Menge Chlf. gelöst und langsam mit der berechneten Menge Br versetzt. Farblose Fl. von angenehmem Geruche, Kp. 218—219°, F. 17—18° (vergl. VOIGT u. HENNINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15. 1081). — *Dibrom-p-kresol*, $C_7H_6OBr_2$, entsteht gleichzeitig mit dem Monobromderivat. Spießförmige, glänzende Nadeln, F. 49° (vergl. WERNER, Bull. Soc. Chim. Paris 46. 278). Sll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in w. Sodalsg., ll. in Natronlauge. Giebt mit Anhydrid und Natriumacetat eine *Acetylverbindung*, $C_9H_8O_2Br_2$. Glänzende, quadratische Prismen (aus Lg.), F. 67°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Tribrom-p-kresol*, $C_7H_5OBr_3$, entsteht, wenn die Bromierung bei Ggw. von etwas Eisenpulver vorgenommen wird. Feine Nadeln (aus h. Bzn.), F. 102°, ll. in A., Ä., Eg., Bzl., wl. in Bzn. u. Lg., l. in h. Sodalsg., konz. Natronlauge bewirkt Ausscheidung des Na-Salzes. Behandlung mit Anhydrid und Natriumacetat führt zu der *Acetylverbindung* $C_9H_7O_2Br_3$. Dicke Nadeln (aus Lg.), F. 77°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Tetrabrom-p-kresol*, $C_7H_4OBr_4$. B. Tribrom-p-kresol wird mit überschüssigem Brom am Rückflußkühler gekocht. Dicke, glänzende Nadeln (aus Eg.), F. 196°, ll. in Ä., Bzl., h. Eg., l. in A., Bzn., swl. in Lg. Wird von Sodalsg. leichter aufgenommen, als das Tribromderivat; aus h. gesättigter Lsg. in verd. Natronlauge scheidet sich das Na-Salz aus. *Acetylverbindung*, $C_6Br_4(OC_2H_3O)CH_3$, wird auf dem gewöhnlichen Wege erhalten. Glänzende Nadeln (aus Eg.), F. 156°, ll. in Bzl. u. h. Eg., wl. in A. u. Bzn.

Pseudobromide des p-Kresols u. Umwandlungsprodd. *Tribrom-p-kresol-pseudobromid* (III.) B. Tribrom-p-kresol wird mit der berechneten Menge Br im Einschmelzrohre einige Stunden lang auf 100° erhitzt, Farblose Nadeln (aus Bzn.), F. 122°, ll. in Ä., Bzl., Eg., wl. in Bzn. u. Lg. Ist in Alkali erst beim Erwärmen oder längerem Stehen l. Zn und HCl reduzieren es in Ätherlsg. zu Tribrom-p-kresol. — *Tribrom-p-oxybenzylalkohol* (V.) entsteht beim Erwärmen des Tribrompseudobromids mit W. in Acetonlsg. Feine, farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 138°, oberhalb 200° erfolgt Zers. unter Gasentw. Ll. in Ä., Aceton, A., Eg., Bzl., wl. in Bzn. — *Diacetylverbindung*, $C_{11}H_9O_4Br_3$ entsteht bei der Einw. von Anhydrid u. Natriumacetat. Feine Nadeln (aus Bzn.), F. 107°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Bzn. u. Lg. — Wird das Pseudobromid mit CH_3OH gekocht, so entsteht der *Tribrom-p-oxybenzylmethyläther*, $C_6HBr_3(OH)(CH_2OCH_3)$. Feine Nadeln (aus Bzn.), F. 72°, ll. in

Ä., Aceton, Bzl., wl. in Bzn. u. Lg. Giebt mit Natriumacetat u. Anhydrid die *Acetylverbindung* $C_{10}H_9O_3Br_3$. Feine Nadeln (aus Lg.), F. 60°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird das Tribrompseudobromid 1—2 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht die *Acetylverbindung des Tribrom-p-oxybenzylbromids* (VI.) Kleine Nadeln (aus Bzn.), F. 116°, ll. in Ä., A., Eg., wl. in Bzn. u. Lg. Wird

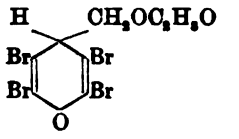
V. 

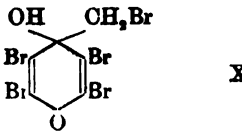
VI. 

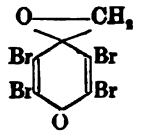
VII. 

durch Kochen mit Natriumacetat u. Eg. in das Diacetylderivat des Oxyalkohols übergeführt. — Kocht man das Pseudobromid nur kurze Zeit mit Natriumacetat u. Eg., so entsteht die *Acetylverbindung* VII. Glänzende, rhombische Täfelchen, F. 123°, ll. in A., Ä., Eg., Bzl., wl. in Bzn. Geht beim Kochen mit Anhydrid und Natriumacetat ebenfalls in das Diacetylderivat des Oxyalkohols über. Alkali bewirkt die Abspaltung von Essigsäure u. B. des Oxyalkohols. — *Tetrabrom-p-kresolpseudobromid* (IV.) B. Tribrom-p-kresol wird mit überschüssigem Brom 3—4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Lange, glänzende Nadeln (aus h. Eg.), weiße Blättchen (aus Bzl.), F. 182°, wl. in Ä., Eg., Bzl., Bzn., ll. in Aceton. — *Tetrabrom-p-oxybenzylalkohol*, $C_7H_4O_2Br_4$, entsteht bei der Einw. von W. auf die Acetonlsg. des Tetrabrompseudobromids. Kleine, glänzende Nadeln (aus h. Bzl.), ll. in Ä., A., Eg., Aceton, wl. in Bzl., swl. in Bzn. Bei 200° tritt ohne vorheriges Schmelzen Zers. und scheinbare Sublimation ein. Es entsteht ein alkalil. Prod., das unter Zers. gegen 250° schmilzt. *Diacetylverbindung*, $C_6Br_4(OC_2H_3O)(CH_2OC_2H_3O)$, entsteht beim Kochen mit Anhydrid u. Natriumacetat. Feine, seidenglänzende Blättchen (aus Eg.), F. 154—156°, l. in Aceton, Ä., Eg., A., Bzl. u. Bzn. — Beim Kochen des Tetrabrompseudobromids mit CH_3OH wird *Tetrabrom-p-oxybenzylmethyläther*, $C_6Br_4(OH)(CH_2OCH_3)$, gebildet. Entsteht auch beim Kochen des Oxyalkohols mit CH_3OH. Lange, feine Nadeln (aus Bzl.-Bzn.), F. 144°, ll. in Eg., A., Bzl., wl. in Ä. u. Bzn. Ll. in Soda und verd. NaOH, stärkere Lauge bewirkt Ausscheidung des Na-Salzes. Kochen mit Anhydrid und Natriumacetat führt zur B. der *Acetylverbindung*, $C_6Br_4(OC_2H_3O)CH_2OCH_3$. Feine Nadeln (aus Eg.), F. 177 bis 178°. — Aus dem Pseudobromid entsteht durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid die *Acetylverbindung des Tetrabrom-p-benzylbromids*, $C_6Br_4(CH_2Br)\cdot(OC_2H_3O)$. Perlmutterglänzende Blättchen, F. 171—172°, ll. in Aceton, Ä., Bzl., wl. in Eg., A., Bzn. — Durch Kochen des Pseudobromids mit Natriumacetat und Eg. wird die *Acetylverbindung* VIII. gebildet. Lange, glänzende Nadeln (aus Bzn.), F. 159 bis 160°, ll. in Aceton, Ä., A., h. Eg., swl. in Bzn. Beim Erhitzen mit Anhydrid geht sie in das Diacetat u. bei der Einw. von Alkali in den Oxyalkohol über.

Einwirkung von HNO_3 auf das Tetrabrompseudobromid. Gleich der Chlorverbindung geht das Tetrabrompseudobromid beim Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,4) in ein Oxyketon, das *Pentabromtoluoxyketon* (Pentabromtoluchinol) (IX.) über. Säulen-

VIII. 

IX. 

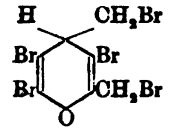
X. 

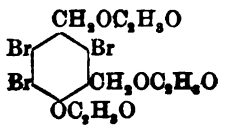
förmige Krystalle oder gut ausgebildete Rhomboëder (aus Bzl.), F. 195°, ll. in Ä., A., Eg., wl. in Bzl. u. Chlf., swl. in Bzn. Wird durch Reduktionsmittel in Tetrabrom-p-kresol übergeführt, giebt mit Anilin in essigsaurer Lsg. ein gelbes Anilid. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 tritt Rotfärbung ein. Durch Einw. von Acetylchlorid

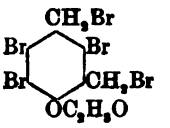
auf das Oxyketon wird die *Acetylverbindung*, $C_6Br_4O(OC_2H_3O)\cdot CH_2Br$ gebildet. Glänzende Nädelchen, F. 175—176°, ll. in Aceton, Eg., A. — Alkali wirkt auf das Pentabromoxyketon entsprechend wie bei der Chlorverb. ein. Es wird HBr abgespalten und eine *Äthylenoxydverbindung* (X.) gebildet. Lange, glänzende Nadeln (aus Aceton), F. 197—198° (unter Zers.), ll. in Aceton, Bzl.; Chlf., wl. in Eg., swl. in A. und Ä. (LIEBIG's Ann. **320**. 199—220. 30/1. 1902. [13/12. 1901.] Chem. Inst. der Univ. Marburg.) ALEXANDER.

Th. Zincke u. **E. Tripp**, *Über Tribrom-as-m-xylenolpseudodibromid.* AUWERS hat durch Einw. von Br auf as-m-Xylenol zwei Pseudobromide, ein Tetra- und ein Pentabromid dargestellt (AUWERS u. CAMPENHAUSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1129; C. **96**. I. 1231, AUWERS u. ZIEGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2348; C. **96**. II. 1033; AUWERS, Ber. Dsch. chem. Ges. **32**. 2987; C. **1900**. I. 34; AUWERS und HAMPE, Ber. Deutsch. chem. Ges. **32**. 3005; C. **1900**. I. 38). Die Unterss. der Vff. beschäftigen sich nur mit dem Pentabromid, das sie durch Einw. von Br auf Tribrom-as-m-xylenol in guter Ausbeute erhielten (vergl. die vorläufige Mitteilung, J. pr. Chem. **56**. 174; C. **97**. II. 940). Diese Verb. enthält zwei austauschbare Bromatome. AUWERS erteilt ihr die Phenolformel, während Vff. die Ketonformel (I.) (vergl. das Ref. über den allgemeinen Teil) bevorzugen.

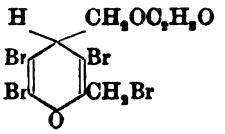
Das Pentabromid giebt drei Acetylverbb., ein Mono-, Di- u. Triacetat, und aus dem Pseudobromid ist direkt das Acetylpentabromid darstellbar. Für das Triacetat und das Acetylpentabromid können nur die Formeln II. u. III. in Betracht kommen.

I. 

II. 

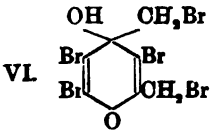
III. 

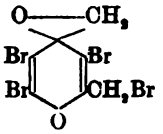
Beim Monoacetat und dem schon von AUWERS dargestellten Diacetat sind neben den von den Vff. bevorzugten Ketonformeln IV. u. V. auch die entsprechenden Phenol-

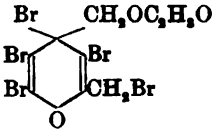
IV. 

V.

formeln möglich. Gegen HNO_2 verhält sich das Pentabrom-m-xylenol wie die in den vorstehenden Referaten besprochenen Pseudobromide des p-Kresols. Es entsteht das Oxyketon VI., das durch Alkali in das Äthylenoxyd VII. übergeführt wird. Das Oxyd geht durch Addition von Acetylbromid in die Acetylverbindung VIII. über.

VI. 

VII. 

VIII. 

Experimenteller Teil. *Tribrom-as-m-xylenolpseudodibromid* (Pentabrom-as-m-xylenol) (I.) B. Tribrom-as-m-xylenol wird mit der fünffachen Menge Br im Einschmelzrohr einige Stunden lang auf 100° erhitzt. Glänzende, lange Nadeln (aus E.), F. 172—173°, ll. in Ä., Bzl., Aceton, wl. in Eg., swl. in Bzn. Ist in Alkali unl. u. geht auch beim Erwärmen und bei Ggw. von Aceton nicht vollkommen in Lsg. — Die *Monoacetylverbindung des Pentabrom-m-xylenols* (IV.) entsteht, wenn das Pentabromid kurze Zeit in Eg. mit der berechneten Menge Silber- oder Kaliumacetat ge-

kocht wird. Verfilzte Nadeln (aus Aceton + Bzn.), F. 152° (?), ll. in Eg., Aceton, Bzl, wl. in Bzn. — *Diacetylverbindung* (V.) B. Das Pseudobromid wird kurze Zeit mit Natriumacetat u. Eg. gekocht. Kleine, weiße Nadeln, F. 170° (AUWERS 172°). Beim Kochen mit Natriumacetat u. überschüssigem Anhydrid geht das Pseudobromid in die *Triacetylverbindung* (II.) über. Kalkspatähnliche Krystalle (aus Eg. oder Aceton + Bzn.), F. 98—99°, ll. in Bzl. u. Aceton, wl. in Eg. u. A., swl. in Bzn. und Chlf. Kann leichter aus dem Diacetat gewonnen werden. — Wird das Pentabromid mit ca. 10 Teilen Anhydrid 1—2 Stunden lang gekocht, so entsteht das *Acetylderivat des Pentabromids* (III.) Weiße Nadeln (aus Eg.), F. 178—179°, ll. in Aceton und Bzl., wl. in A. u. Eg. Läßt sich, wie schon AUWERS fand und entgegen früheren Angaben der Vff., in das Triacetat überführen. — *Pentabrom-m-xylooxyketon* (Pentabrom-m-xylochinol) (VI.) B. Das Pentabromid wird mit der 3—4fachen Menge HNO_3 (D. 1,4) so lange gekocht, als noch reichlich rote Dämpfe entweichen. Kleine, scheinbar monokline Prismen, F. 182°, ll. in A., Ä., Aceton, Eg., Chlf., Bzl., swl. in Bzn. Mittels Acetylchlorid oder Natriumacetat u. Anhydrid entsteht die *Acetylverbindung* $C_{10}H_7O_2Br_5$. Sternförmig gruppierte Nädelchen (aus Eg.), F. 158°, ll. in Ä., A., Eg., wl. in Bzn. Wird das Oxyketon mit W. angerieben u. unter Rühren mit verd. NaOH in geringem Überschusse versetzt, so entsteht die *Äthylenoxydverbindung* (VII.) Seidenglänzende Nadeln (aus Eg.), ll. in Aceton u. Chlf., l. in Eg. u. Bzl., wl. in Bzn. u. Ä. — Durch Erhitzen mit überschüssigem Acetylbromid im Einschmelzrohr auf 100° wird das Oxyd in die *Acetylverbindung* (VIII.) übergeführt. Glänzende Blättchen (aus Eg.), F. 142°, ll. in Bzl., Eg., A., wl. in Bzn. (LIEBIG's Ann. **320**. 220—31. 30/1. 1902. [13/12. 1901.] Chem. Inst. der Univ. Marburg.) ALEXANDER.

Carl Andree, *Über Kondensation einiger Aldehyde mit Methyl- und Äthylamin und die Reduktion der Kondensationsprodukte.* Beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen *Piperonal*, $CH_2<\overset{O}{\underset{O}{>}}C_6H_3\cdot CHO$, u. Methylamin (33%ige wss. Lsg.) entsteht das *Piperonylenmethylamin*, $CH_2O_2 : C_6H_3\cdot CH : N\cdot CH_3$, als wasserhelles Öl, das allmählich zu einer wachsartigen, eigenartig riechenden M. erstarrt; F. 48°; Kp_{16}. 148°; unl. in W.; ll. in A., Ä. — Wird von Na + A. zum *Piperonylmethylamin*, $CH_2O_2 : C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, reduziert; ziemlich dickfl. Öl von schwachem Geruch; Kp_{12}. 146°; unl. in W.; l. in A., Ä. — Chlorhydrat, $C_9H_{11}O_2N\cdot HCl$. Silberglänzende Blättchen; F. 191°; ll. in W., schwerer in A.; unl. in Ä. — Bromhydrat, $C_9H_{11}O_2N\cdot HBr$. Schüppchen aus A. + konz. HBr; F. 191°; ll. in W. — Pt-Salz, $(C_9H_{11}O_2N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nädelchen aus A.; F. 182° unter Zers. — Pikrat, $C_9H_{11}O_2N\cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus A.; F. 154°. — *Piperonyläthylamin*, $CH_2O_2 : C_6H_3\cdot CH : N\cdot C_2H_5$. Weiße M.; F. 51°; unl. in W.; ll. in A., Ä. — Wird von Na + A. zum *Piperonyläthylamin*, $CH_2O_2 : C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$, reduziert; schwach riechendes Öl; Kp_{20}. 148°; unl. in W.; l. in A., Ä. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}O_2N\cdot HCl$. Seideglänzende Flitter; F. 201° unter geringer Zers. — Bromhydrat, $C_{10}H_{13}O_2N\cdot HBr$. Blättchen; F. 184—185°. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{13}O_2N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Rote Nadeln; F. 192° unter Zers.; wl. in W., leichter in A. — Pikrat, $C_{10}H_{13}O_2N\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 157°. — Auch der *Zimmtaldehyd*, $C_6H_5\cdot CH : CH\cdot CHO$, reagiert leicht mit Methyl- und Äthylamin, doch ist die Reindarst. der Prodd. dadurch erschwert, daß sich dieselben beim Fraktionieren sehr oft unter Aufschäumen plötzlich zers. — *Cinnamylenmethylamin*, $C_6H_5\cdot CH : CH\cdot CH : N\cdot CH_3$. Hellgelbes, eigentümlich riechendes, sich bald zers. Öl, bezw. hellgelbes Haufwerk glänzender, bei Handwärme schm. Blättchen; Kp_{16}. 134—141°; unl. in W.; ll. in A., Ä. — Vereinigt sich mit Brom zu einem dicken, sich bald unter HBr-Entw. zers. Öl. — Wird von Na + A. in *Dihydrocinnamylmethylamin*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, umgewandelt; schwach basisch riechendes Öl; Kp_{15}. 133—135°; ll. — Chlorhydrat und Bromhydrat sind

sehr zerfließlich. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen aus W.; F. 181 bis 182°; ll. in A. — Pikrat, $C_{16}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 93—94°. — *Cinnamylenäthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot C_2H_5$, aus Zimmtaldehyd und Äthylamin; hellgelbes, eigentümlich riechendes Öl, das sehr bald in eine braune M. übergeht; Kp_{20}. 143—145°. — Nimmt bei der Reduktion ebenfalls 4 Atome H auf unter Bildung von *Dihydrocinnamyläthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$; Öl; Kp_{22}. 124—126°; ll. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln; F. 134—135°. — Die Derivate aus dem *o-Nitrobenzaldehyd* zers. sich bei der Dest. noch leichter als die Kondensationsprodd. des Zimmtaldehyds. — *o-Nitrobenzylidenmethylamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH_3$. Öl; Kp_{23}. 145°; unl. in W.; ll. in A., Ä. — *o-Nitrobenzylidenäthylamin*. Hellgelbes, nicht unzers. destillierbares Öl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 420—25. 8/2. [11/1.] Chem. Inst. der Univ. Breslau.) STELZNER.

M. Conrad u. H. Reinbach, *Über Anilinomalonsäureester und dessen Derivate.* Den Anilinomalonsäureäthylester erhielt CURTISS (Amer. Chem. J. **19**. 691; C. **97**. II. 568) aus Brommalonester und Anilin bei gewöhnlicher Temperatur; ein Verf. zur Darst. alphylierter Aminomalonester, welche für die Gewinnung von Indigofarbstoffen dienen sollten (DRP. 95268 u. 109416), hat R. BLANK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1812; C. **98**. II. 412) beschrieben. — Die Vff. benutzten zu ihren Verss. die Methylester substituierter Malonsäuren, weil dieselben niedriger sd. u. besser krystallisieren als die entsprechenden Äthylester. — Der *Anilinomalonsäuredimethylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(COOCH_3)_2$, wurde durch zweistündiges Erhitzen von Brommalonsäuremethylester mit der doppeltmolekularen Menge Anilin auf dem Wasserbade und Vermischen des Prod. mit W., sowie etwas Salzsäure gewonnen; große, rhombische Krystalle aus Ä. + PAe. oder langsam erkaltendem Eg.; F. 68°; ll. in sd. Bzl., Essigester, Chlf. — Der Monochlormalonester reagierte viel träger; die Ausbeute betrug hier nur 22%, die aus der Bromverb. dagegen 85% der Theorie. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{13}O_4N \cdot HCl$. Krystallinisch; F. 133—135° unter Zers.; färbt sich beim Aufbewahren, besonders durch die Einw. des Lichtes, gelb; spaltet sich beim Erhitzen auf 180—190° in Chlormethyl, Methylalkohol, Kohlensäure u. *Diphenyldiacipiperazin* (I.; F. 263°; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1665; **25**. 2272). — *Anilinomalonylamid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$, entsteht durch zwölfstündige Einw. von konz. Ammoniak auf eine alkoh. Lsg. des Esters; Prismen; F. 156°; ll. in h. W., A.; unl. in Ä. — Beim Erwärmen des Esters mit alkoh. Natronlauge scheidet sich nach kurzer Zeit anilinomalonsaures Na ab, das man durch Zufügen von etwas Essigsäure und Fällen mit A. aus der wss. Lsg. rein gewinnt. — Ca-Salz, $C_9H_7O_4NCa$. Wl. in h. W., verd. Essigsäure. — Ag-Salz, $C_9H_7O_4NAg_2$. Wird von sd. W. reduziert. — Das Anilinsalz, $C_{21}H_{22}O_4N_2$, bildet sich beim Zufügen von 4 Mol.-Gew. Anilin zur wss. Lsg. von 1 Mol.-Gew. Brommalonsäure; glänzende Prismen aus W., Holzgeist oder Essigester; F. 119° unter Zers.; wird an der Luft bald gelb. — Durch Zerlegen mit n.-Salzsäure wird aus dem Na-Salz die freie *Anilinomalonsäure*, $C_9H_9O_4N$, erhalten; Nadeln; F. 118—119° unter Entw. von CO_2; färbt sich an der Luft gelblich; swl. in k. W.; in sd. W. unter CO_2-Entw. l.

Analog dem Malonester selbst bildet der Anilinomalonester nach der Methode von CONRAD und LIMPACH (LIEBIG's Ann. **192**. 154; **204**. 127) mit Na-Alkoholat eine Na-Verb., die sich beim Erwärmen mit Halogenalkylen in Anilinoalkylmalonester umwandelt. — Der *Anilinomethylmalonsäuredimethylester*, $C_6H_5NH \cdot C(CH_3) \cdot (COOCH_3)_2$, wurde durch Erhitzen einer methylalkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen Anilinomalonester, Na-Methylat u. Jodmethyl bis zum Eintritt neutraler Rk., sowie durch Erwärmen von Methylbrommalonester mit Anilin erhalten; Krystalle aus Ä., Bzl. oder A.; F. 97°. — *Anilinomethylmalonylamid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2)_2$. Krystalle aus W.; sintert bei 183°, schm. bei 187°. — Durch mehrstündiges Erhitzen

von 2 g Anilinomethylmalonester mit 10 ccm 20%ig. Salzsäure auf 130° entstand die *α-Anilinopropionsäure*, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$; Krystallm.; F. 157° [TIEMANN und STEPHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2036): 162°]; wl. in Bzl., Ä., Chlf.; ll. in h. W.; sll. in sd. A. — Der *Anilinobenzylmalonsäuredimethylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(COOCH_3)_2$, war aus Anilinomalonester, Na-Methylat und Benzylchlorid selbst bei längerem Kochen in Methylalkohol nur in geringer Menge, aus Benzylbrommalonester und Anilin überhaupt nicht erhältlich; Prismen aus Holzgeist; F. 94°. — Mit o-Nitrobenzylchlorid entstand analog der *Anilino-o-nitrobenzylmalonsäuredimethylester*, $C_{18}H_{19}O_6N_3$; prismatische Krystalle aus Eg.; F. 157°; wl. in Methylalkohol, Ä. — Wird von Zinkstaub in Eg.-Salzsäurelsg. in *β-Anilinohydrocarbostyril-β-carbonsäuremethylester* (II.) umgewandelt; Krystalle aus Bzl. + PAe.; F. 171°; l. in w. AA., konz. Salzsäure. — Liefert nach mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. Natronlauge

I. $C_6H_5 \cdot N{<}\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-CH_2\end{matrix}{>}N \cdot C_6H_5$ II. $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2-C(NH \cdot C_6H_5) \cdot COOCH_3\\NH-CO\end{matrix}$

beim Ansäuern der Lsg. mit Essigsäure *β-Anilinohydrocarbostyril*, $C_{15}H_{14}ON_2$; Krystalle; F. 178°; wl. in h. W.; leichter l. in sd. A.; sll. in h. Eg., konz. Salzsäure. — Mit Chloressigsäuremethylester reagiert der Na-Anilinomalonester sehr langsam unter Bildung von *Anilinoäthenyltricarbonsäuretrimethylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(COOCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Krystalle aus Methylalkohol; F. 95°. — Eine Verb. der gleichen Zus., aber vom F. 78—79°, wurde durch Bromieren von *Äthenyltricarbonsäuremethylester* (F. 34,5°; Kp. 260—270°; vgl. C. A. BISCHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 967; C. **96**. I. 1058) in Ä. u. mehrtägiges gelindes Erwärmen des Prod. mit Anilin erhalten.

Wie MICHAEL (vergl. z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3731; C. **1901**. I. 503) nachgewiesen hat, vereinigen sich Malonester und Acetessigester bei Ggw. von Na-Äthylat mit den Estern α,β-ungesättigter SS. in der Art, daß ein H-Atom der Methylenverb. an das α-C-Atom, der Rest dagegen an das β-C-Atom des ungesättigten Esters tritt. So entsteht auch aus Anilinomalonester und Zimmtsäureester ein γ-Anilino-β-phenylcarboxyglutarsäureester, welcher aber alsbald unter Abspaltung von A. in den *N,β'-Diphenyl-α-pyrrolidon-α,α'-dicarbonsäureester* übergeht:

$$\begin{matrix}C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOR\\+\\(R \cdot O_2C)_2CH \cdot NH \cdot C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOR\\|\\(RO_2C)_2C \cdot NH \cdot C_6H_5\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}C_6H_5 \cdot CH \quad CH_2\\(RO_2C)_2C \quad COOR\\NH \cdot C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5 \cdot CH \quad CH_2\\(RO_2C)_2C \quad CO\\N \cdot C_6H_5\end{matrix} + R \cdot OH.$$

Zur Darst. des *Diäthylesters*, $C_{22}H_{23}O_5N$, genannter S. wurde ein Gemisch von 7,5 g Anilinomalonester, 5,3 g Zimmtsäureester und 0,7 g Na, gel. in A., 24 Stdn. auf 50° erwärmt, dann der A. verdunstet und das Prod. mit Salzsäure angesäuert; Krystalle aus Ä. oder verd. A.; F. 99°. — *Dimethylester*, $C_{20}H_{19}O_5N$. Harte Prismen; F. 130°. — Die durch Verseifung der Ester mit konz. Natronlauge gewonnene *N,β'-Diphenyl-α-pyrrolidon-α,α'-dicarbonsäure* krystallisiert in Prismen; F. 178° unter Entw. von CO_2; wl. in Ä., Bzl.; ll. in h. Eg. — Die bis zum Aufhören der CO_2-Abspaltung auf 180° erhaltene S. hinterläßt die *N,β'-Diphenyl-α-pyrrolidon-α'-carbonsäure*, $C_{17}H_{15}O_3N$; Krystalle aus A.; F. 147°. — Ag-Salz, $C_{17}H_{14}O_3NAg$. Nädelchen aus W.

Die Bromierung des Anilinomalonesters in Ä. führt zum *p-Bromanilinomalonsäuredimethylester*, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH(COOCH_3)_2$, welcher in vorzüglicher Ausbeute auch durch Einw. von 2 Mol. p-Bromanilin auf 1 Mol. Brommalonester gewonnen wird. Warzenförmig gruppierte Nadeln aus Ä. oder Holzgeist; F. 84°; ll. in h. Bzl., Chlf., Eg. — p-Nitranilin wirkt, im Gegensatz zum p-Bromanilin, auf Brommalonester fast garnicht ein.

Die beiden Bromatome des *Dibrommalonesters*, $Br_2C(COOCH_3)_2$, sind nach CONRAD u. BRÜCKNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3001) leicht beweglich. Bei mehrwöchiger Einw. von Anilin entsteht der *Dianilinomalonsäuredimethylester*, $(C_6H_5 \cdot NH)_2C(COOCH_3)_2$; Krystalle aus Methylalkohol; F. 124—125°; wird von verd. Salzsäure allmählich in *Mesoxalsäure*, $(HO)_2C(COOH)_2$, Methylalkohol und Anilinochlorhydrat gespalten. — Die *Dibrombarbitursäure* reagiert mit Anilin dagegen unter B. von *monobrombarbitursaurem p-Bromanilin* (krystallin. Nd.; l. in viel W.):

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + Br_2C\langle\begin{matrix}CO \cdot NH\\CO \cdot NH\end{matrix}\rangle CO = C_6H_4Br \cdot NH_2, Br \cdot HC\langle\begin{matrix}CO \cdot NH\\CO \cdot NH\end{matrix}\rangle CO.$$

Fügt man Ammoniak zur wss. Lsg. des letzteren, so fällt ein öliges Gemisch von p-Bromanilin und Anilin aus, während das Filtrat das *NH_4-Salz der Monobrombarbitursäure*, $C_4H_3O_3N_2Br$, in Nadeln abscheidet, die in A. und Ä. unl. sind.

Nach R. BLANK (l. c.) gehen die alphylierten Aminomalonester durch Erhitzen auf 200—260° unter Abspaltung von A. in Indoxylsäureester über; als Nebenprodd. entstehen hierbei wl., hochschm. Verbb., welche Derivate des Diacipiperazins sind (vgl. auch das franz. Patent Nr. 282083 vom 12. Okt. 1898 der Badischen Anilin- und Sodafabrik):

$$C_6H_5\langle\begin{matrix}RO \cdot CO\\NH\end{matrix}\rangle CH \cdot COOR = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\rangle CH \cdot COOR + R \cdot OH$$

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\rangle CH\langle\begin{matrix}\\CO \cdot OR\end{matrix} + R \cdot O\,OC\langle\begin{matrix}\\CH\end{matrix}\rangle\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\rangle CH\langle\begin{matrix}\\CO\end{matrix} + 2R \cdot OH.$$

Als der Anilinomalonsäuremethylester unter 37 mm Druck erhitzt wurde, gingen bei 180° die ersten Anteile über; bei 220—240° folgte der unverändert gebliebene Anilinoester; aus dem Rückstand liefs sich durch Benzol *Indoxylsäuremethylester*, $C_{10}H_9O_2N$ (prismatische, etwas grünliche Krystalle; F. 155°; vgl. VORLÄNDER, LIEBIG's Ann. **301**. 351; C. **98**. II. 714) extrahieren, während das Diacipiperazinderivat $C_{18}H_{10}O_4N_2$, *Diindoxylsäureanhydrid*, ungel. zurückblieb. Glänzende, hellgelbe Blättchen, die bei 290° noch nicht schm.; swl. in Ä., A., sd. Eg.; unl. in verd. SS. und Alkalien; in konz. Schwefelsäure mit stark grüner Fluoreszenz l.; entstand auch durch 10 Min. langes Erhitzen von Indoxylsäureester auf 240—260°. — Analog wurden aus dem p-Tolylindoxylsäureester das *Di-p-tolylindoxylsäureanhydrid*, $C_{20}H_{14}O_4N_2$ (gelbliches, krystallin., swl. Pulver; sublimierbar; die schwefelsaure Lsg. fluoresziert weniger stark als die des niederen Homologen) und aus β-Naphtylindoxylsäureester das *Di-β-naphtylindoxylsäureanhydrid*, $C_{26}H_{14}O_4N_2$ (krystallin.; wl.; sublimierbar) gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 511—25. 8/2. [20/1.] Chem. Lab. der forstl. Hochschule. Aschaffenburg.) STELZNER.

P. Genvresse, *Einwirkung der krystallisierten Arsensäure auf Pinen*. Zur Fortsetzung der früheren Unters. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 918; C. **1900**. I. 1021) hat Vf. versucht, ob Arsensäure eine ähnliche Wirkung wie Stickstoffperoxyd auf Pinen ausübt. Das Resultat der Unters. ist, dafs beim Erhitzen von 1000 g Pinen mit 250 g Arsensäure am Rückflufskühler reichliche Mengen (ca. 60%) *Terpinen* neben wenig Cymol und Terpineol entstehen. Die Methode gestattet eine technische Darst. von Terpinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 360—62. [10/2.*].) HESSE.

M. O. Forster, *Überführung von 1-Hydroxycamphen in β-Halogenderivate des Camphers*. Der bei Einw. von Br auf 1-Hydroxycamphen entstehende β-Bromcampher

(s. S. 196) liefert, mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert Campher und wird durch alkoh. KOH-Lsg. unter B. von α-Campholensäure hydrolysiert. Das *Oxim* wird durch alkoh. KOH nicht angegriffen und durch Mineralsäuren nicht in ein Nitril verwandelt; es liefert ein aus A. in seidigen Nadeln krystallisierendes *Benzoylderivat* vom F. 71—73°. — *β-Chlorcampher*, $C_{10}H_{15}OCl$, entsteht aus 1-Hydroxycamphen und Chlor in Natriumacetat enthaltender Essigsäure. Lange Prismen aus A., F. 132,5°, $[\alpha]_D = +39{,}5°$ in Chlf., $= +40{,}7°$ in A. Das *Oxim*, F. 134°, ist isomorph mit β-Bromcampheroxim. Das *Benzoylderivat* bildet seidige Nadeln, F. 86°. — Bei Einw. vom Brom auf β-Chlorcampher entsteht *β-Chlor-α-bromcampher*, $C_{10}H_{14}OClBr$, Aggregate weifser Prismen aus PAe., F. 101°, $[\alpha]_D = +126{,}5°$ in Chlf. — *1-Hydroxycamphenmethyläther*, $C_{10}H_{15}\cdot OCH_3$, bildet sich beim Erhitzen der Hydroxyverb. mit Methyljodid und trockenem Silberoxyd; farbloses, wasserhelles Öl, Kp. 193—194°, D^{20}. 0,9314, $[\alpha]_D = -27{,}3$. Der entsprechende *Äthyläther*, $C_{10}H_{15}\cdot OC_2H_5$, Kp. 203 bis 204°, ist ihm sehr ähnlich; durch Brom wird er in β-Bromcampher verwandelt. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 25—26. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

Theodor Posner, *Über einige schwefelhaltige Derivate des Benzoins*. Die Unters. bezweckte die Ermittelung der Konstitution des früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2969; C. **1900**. II. 1208) als Kondensationsprod. zwischen Benzoin u. Äthylmerkaptan erhaltenen *Anhydrobenzoinmerkaptols*. Für die Entstehung kommen in der Hauptsache zwei Möglichkeiten in Betracht, dafs entweder zwei Moleküle des Merkaptols zwei Moleküle W. abgeben, wobei die Verb. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ entsteht, oder dafs ein intermediär gebildetes Prod., bei welchem auch die OH-Gruppe des Benzoins durch SC_2H_5 substituiert ist, unter Abgabe von C_2H_5SH zerfällt u. $C_6H_5\cdot C(SC_2H_5{:}\ C(SC_2H_5)\cdot C_6H_5$ giebt. — Der Vf. konnte zeigen, dafs die Rk. des Benzoins auch mit Benzyl-, Amyl- und Phenylmerkaptan stattfindet. Bei Oxydationsverss. wurden die schwefelhaltigen Gruppen abgespalten und fast quantitativ Benzil erhalten. Die Bestimmungen des Molekulargewichts nach LANDSBERGER ergaben einfache Molekulargröfse, woraus hervorgeht, dafs die neuen Verbb. als Dithioalkylsubstitutionsprod. des Stilbens anzusehen sind, welche OTTO vergeblich aus Stilbendibromid und Natriummerkaptid herzustellen gesucht hat. Der Vf. erhielt auch wie OTTO mit Natriumbenzylmerkaptid Tolan und das Disulfid. Durch Additionsverss. mit Br liefs sich keine Doppelbindung nachweisen, was indessen nach den Erfahrungen von AUTENRIETH und POSNER u. FAHRENHORST keinen Widerspruch zur obigen Formel bedeutet.

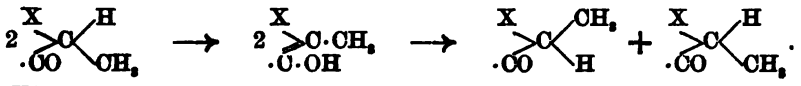
Experimenteller Teil. Eine Lsg. von Benzoin in Eisessig wurde mit der für drei Moleküle berechneten Menge Benzylmerkaptan vermischt, die Lsg. mit HCl gesättigt u. wasserfreies $ZnCl_2$ zugefügt, die nach 12 Stunden abgeschiedenen Nadeln wurden abfiltriert, mit W. gewaschen; beim Schütteln des Filtrats mit W. schied sich schweres Öl ab, das in Ä. aufgenommen und mit Natronlauge gereinigt wurde. Das beim Verdunsten des Ä. bleibende Prod. wurde mit den Nadeln aus A. krystallisiert. Die Nadeln sind in Eg. u. Chlf. ll. F. 174—175°. Das gefundene Mol.-Gew. ist 374, das berechnete 429. Das Prod. ist demnach *1,2-Dithiobenzyl-1,2-diphenyläthen*. Das mit Amylmerkaptan erhaltene *1,2-Dithioamyl-1,2-diphenyläthen* bildet, aus verd. A. kryst., lange Nadeln, F. 76—77°. Das gefundene Mol.-Gew. ist 386, das berechnete 384. Thiophenol ergab das entsprechende *1,2-Dithiophenyl-1,2-diphenyläthen*, bildet, aus verd. A. krystallisiert, lange Nadeln F. 160—162°, in Eg., Chlf. und Aceton ll. Die Molekulargewichtsbestimmung mit Aceton als Lösungsmittel ergab 354 für 396. Der früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2990) als Anhydrobenzoinmerkaptol bezeichnete Stoff, F. 104—105°, ist als 1,2-Dithioäthyl-1,2-diphenyläthen anzusehen.

Der experimentelle Teil ist größtenteils von **K. Bartelt** ausgeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 506—10. 8/2. [Januar] Greifswald.) BÖTTGER.

F. S. Kipping, *Zerlegung des Trimethylhydrindoniumhydroxyds in seine optisch-aktiven Komponenten.* In Fortsetzung seiner Unterss. des Hydrindamins (vgl. J. Chem. Soc. London **77**. 861; **79**. 370. 430. 442; C. **1900**. II. 477; **1901**. I. 783. 1008) hat Vf. einige Salze des Trimethylhydrindoniumhydroxyds, $C_6H_4<^{CH_2\text{———}CH_2}_{CH[N(CH_3)_3\cdot OH]}>$, zwecks eines Vergleichs mit den Salzen der Muttersubstanz studiert. d-l-Trimethylhydrindoniumjodid (J. Chem. Soc. London **77**. 469; C. **1900**. I. 1027) reagiert mit d-bromcamphersulfonsaurem Silber unter B. von *d-l-Trimethylhydrindonium-d-bromcampher-sulfonat*, welches durch Krystallisation aus Chlf. + Äthylacetat in verschiedene Fraktionen getrennt werden kann. Die am wenigsten l. Fraktion liefert *d-Trimethylhydrindonium-d-campher-sulfonat*, $C_{12}H_{18}NO\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{14}BrO$, glänzende Nadeln, F. 199—200°, $[\alpha]_D$ = +70° in verd. wss. Lsg. Aus diesem Salz erhält man *d-Trimethylhydrindoniumjodid*, $C_{12}H_{18}NJ$, glänzende Nadeln aus W., zers. sich bei ca. 190° u. ist sehr verschieden in den meisten Hinsichten von dem racemischen Jodid. $[\alpha]_D$ = +21,9 in verd. wss. Lsg. Aus den Resultaten geht hervor, daſs Hydrindamin u. Trimethylhydrindoniumjodid sich gegen ein und dieselbe S. sehr verschieden verhalten. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 33. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

F. S. Kipping, *Zerlegung der Methylbenzylessigsäure in ihre optischen Isomeren.* Um für andere Zwecke (s. nachfolgendes Ref.) ein optischaktives Säurechlorid zu erhalten, wurde die Trennung der Methylbenzylessigsäure, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot COOH$, in ihre optischaktiven Komponenten versucht. Zum Ziele führte die fraktionierte Krystallisation des Chininsalzes; da das Salz der d-Säure in den meisten Lösungsmitteln leichter l. ist, kann es durch wiederholte Krystallisation, z. B. aus verd. A. und Äthylacetat, frei von der isomeren Verb. erhalten werden. *d-Methylbenzylessigsaures Chinin.* Prismen, F. 118—119°, all. in h. A., wl. in siedendem W.; $[\alpha]_D$ = −113° in A., = −76° in Äthylacetat. *d-Methylbenzylessigsäure* ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Öl. Die bei Unters. verschiedener Proben beobachtete höchste spez. Drehung betrug +20,3° ohne Lösungsmittel. Na-Salz wird aus der alkoh. Lösung durch Ä. gefällt. Farblose Platten, $[\alpha]_D$ = +26° in verd. wss. Lsg. Das bei Behandlung der S. mit PCl_5 und Dest. unter vermindertem Druck erhaltene Chlorid ist optischaktiv, aber enthält infolge partieller Racemisierung wahrscheinlich beträchtliche Mengen der l-Verb. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 33—34. 12/2. [6/2.*].) FAHRENH.

F. S. Kipping, *d-Methylhydrindon. Die Bildung von Oximen, Hydrazonen und Semicarbazonen.* Bei Behandlung des optischaktiven Methylbenzylacetylchlorids (s. vorsteh. Ref.) mit $AlCl_3$ entsteht ein optischaktives *Methylhydrindon*, $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH\cdot(CH_3)$. Das rohe Prod. besteht jedenfalls aus einer Mischung des d- u. l-Isomeren u. zeigt $[\alpha]_D$ = ca. +25° in Methylalkohol. Die optischen Eigenschaften des Ketons verändern sich anscheinend bei gewöhnlicher Temperatur nicht, so daſs es ganz aus der Ketoform besteht, auch giebt es keine Färbung mit Eisenchlorid. Erhitzt man es einige Zeit unter gewöhnlichem Druck bis zum Siedepunkt, so tritt zweifellos infolge Keto-enolumlagerung Racemisierung ein. Dasselbe ist der Fall bei Einw. kleiner Mengen von Natriummethylat, NaOH oder Na_2CO_3 in alkoh. Lsg., und man kann leicht die allmähliche Veränderung der Drehung mittels des Polarimeters beobachten. Diese Racemisierung kommt ohne Zweifel durch eine Keto-enolumlagerung zustande:



Und diese Beobachtungen bringen ein direktes experimentelles Zeugnis zu Gunsten der betreffs solcher Umlagerungen angenommenen Ansichten.

Methylhydrindon reagiert mit Hydroxylamin in Abwesenheit von Alkali nicht. In Ggw. von KOH entsteht dagegen leicht ein Oxim, und zwar ist das aus dem d-Keton erhaltene optischinaktiv. Auch das aus dem d-Keton und Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. sich bildende Hydrazon ist inaktiv. Hieraus scheint hervorzugehen, daſs der Oxim- und Hydrazonbildung die Umwandlung der Keto- in die Enolform vorangeht. — Bei Einw. von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat auf das aktive Keton in wss. alkoh. Lsg. entsteht ein optischinaktives u. ein aktives Semicarbazon. Ersteres verdankt seine B. wahrscheinlich der Ggw. von l-Keton in der ursprünglichen Substanz; die B. eines aktiven Prod. scheint zu zeigen, daſs bei der Entstehung der Semicarbazone keine vorhergehende Umwandlung der Keto- in die Enolmodifikation stattfindet. Diese und andere Rkk. der Ketone werden weiter untersucht. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 34—35. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

A. Lapworth u. **W. H. Lenton**, *Optischaktive Methylbenzylessigsäure*. Um die Frage aufzuklären, ob α-Substitution in SS. und Ketonen durch direkten Ersatz des H-Atoms veranlaſst wird, oder ob ihr die B. einer Äthylenverb. mit der Gruppe $\cdot\dot{C}:\dot{C}\cdot O\cdot$ vorhergeht, versuchten Vff., eine optischaktive S. zu erhalten, welche Racemisierung erleiden würde, wenn die letztere Ansicht richtig wäre. Sie wählten als geeignete Substanz die Methylbenzylessigsäure und gelangten zum Ziel durch fraktionierte Krystallisation des Chininsalzes aus Äthylacetat. — *d-Methylbenzylessigsaures Chinin*, gut ausgebildete Nadeln, F. 117°. *d-Methylbenzylessigsäure*, $CH_3\cdot C_6H_5\cdot CH\cdot(CH_3)\cdot COOH$, farbloses Öl, $[\alpha]_D = +14{,}9°$ in 1%ig. Äthylacetatlsg. Unter ähnlichen Bedingungen zeigt der *Äthylester* $[\alpha]_D = +13{,}2°$. Die aktive S. erleidet bei Temperaturen unter 130° keine merkliche Racemisierung; wird aber das Chlorid bei 80—90° bromiert, so ist das Prod. optischinaktiv. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 35 bis 36. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

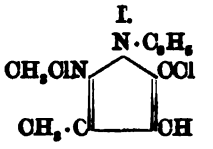
G. Schwabbauer, *Einwirkung von Methyl- und Äthylamin auf Furfurol und Cuminol*. Aus *Furfurol* und der äquimolekularen Menge 33%iger Methylaminlsg. entsteht eine rubinrote Fl., welcher Ä. das *Furfurylidenmethylamin*, $C_4H_3O\cdot CH:N\cdot CH_3$, entzieht. Unangenehm riechendes Öl; Kp_{14}. 63°; ll. in k. W., A., Ä.; wird von h. W. zers. — Mit Na + A. tritt Reduktion zu *Methylfurfurylamin*, $C_4H_3O\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, ein; stark basisches Öl von aminartigem, an Häringslake erinnerndem Geruch; Kp_{21}. 65—67°. — Chlorhydrat, $C_6H_9ON\cdot HCl$; seideglänzende Blätter; F. 139°; ll. in W., A., Aceton; wl. in Ä., Bzl., CS_2. — Bromhydrat, $C_6H_9ON\cdot HBr$. Nädelchen aus A. + HBr; seideglänzende Blättchen aus wenig A. + Ä.; F. 131°. — Pikrat, $C_6H_9ON\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 144°; l. in W., A. — Aus Furfurol und Äthylamin entsteht analog das *Furfurylidenäthylamin*, $C_4H_3O\cdot CH:N\cdot C_2H_5$; höchst unangenehm riechendes, sich an der Luft bräunendes Öl; Kp_{14}. 60—63°; l. in A., Ä.; mit W. nicht mischbar. — Gab bei der Reduktion mit Na + A. *Äthylfurfurylamin*, $C_4H_3O\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$; aminartig riechendes, basisches Öl; Kp_{21}. 49 bis 50°. — Chlorhydrat, $C_7H_{11}ON\cdot HCl$. Täfelchen; F. 120°; ll. in W., A., Aceton; swl. in Ä., Bzl. — Bromhydrat, $C_7H_{11}ON\cdot HBr$. Glänzende Nädelchen; F. 113°. — Pikrat, $C_7H_{11}ON\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A.; krystallinisches Pulver aus Ä.; F. 111°. — *Cumylidenmethylamin*, $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH_3$, aus *Cuminol* und Methylamin; eigentümlich riechendes, wasserhelles Öl; Kp_{14}. 122°; giebt mit W. eine milchige Emulsion; ll. in A., Ä. — Wird von Na + A. zu *Cumylmethylamin*, $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, reduziert; angenehm riechende, stark basische Fl.; Kp_{22}. 121°. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{17}N\cdot HCl$. Dicke Nadeln aus W.; F. 165°; l. in W., A.; unl. in Ä. — Bromhydrat, $C_{11}H_{17}N\cdot HBr$. Groſse Tafeln aus W.; F. 178°;

unl. in Ä. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nädelchen aus W.; F. 193°. — Au-Salz, $C_{11}H_{17}N \cdot HAuCl_4$. Gelbe Nädelchen; F. 141°. — Pikrat, $C_{11}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen aus Ä.; grofse, gelbe Nadeln aus A.; F. 137°. — Aus Cuminol u. Äthylamin wurde das *Cumylidenäthylamin*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_2H_5$, gewonnen; goldgelbes Öl; Kp_{19}. 149°; unl. in W.; l. in A., Ä. — Lieferte mit Na + A. *Cumyläthylamin*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$; angenehm riechendes, stark alkalisches Öl; Kp_{19}. 132°; l. in A., Ä.; unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{12}H_{19}N \cdot HCl$. Silberweifse Tafeln aus Salzsäure; F. 180°; ll. in W., A.; swl. in Ä. — Bromhydrat, $C_{12}H_{19}N \cdot HBr$. Grofse Tafeln; F. 196°; l. in W., A.; fast unl. in Ä. — Au-Salz, $C_{12}H_{19}N \cdot HAuCl_4$. Gelbgrüne Nädelchen aus W.; F. 131°. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rotgelbe Täfelchen; F. 179°. — Pikrat, $C_{12}H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, krystallinische M. aus Ä.; schmale, gelbe Tafeln aus A.; F. 122°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 410—15. 8/2. [11/1.] Chem. Inst. der Univ. Breslau.) STELZNER.

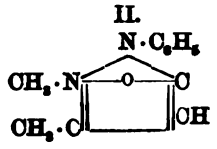
J. Boes, *Über ein weiteres Vorkommen des Indols.* Aus dem durch Dest. der Melasse erhaltenen Melasseteer wurde eine Fraktion vom Kp. 250—260° gewonnen, welche, von sauren Bestandteilen befreit, bei der Wasserdampfdest. ein Destillat lieferte, das neben flüchtigen Basen auch sehr geringe Mengen von Indol enthielt. (Pharm. Ztg. **47**. 131. 15/2.) v. SODEN.

A. Michaelis, *Über Thio- und Selenoantipyrin und über die Konstitution des Antipyrins.* Durch die Unterss. von A. MICHAELIS u. R. PASTERNACK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2398; C. **99**. II. 753) ist nachgewiesen, dafs durch Einw. von $POCl_3$ auf Antipyrin das Chlormethylat des *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols* (I.) entsteht, und dafs dieses durch Alkali wieder in Antipyrin übergeht. Benutzt man nun anstatt des Alkali Schwefel- oder Selenkalium, so tritt an die Stelle der beiden Chloratome 1 Atom S oder, wenn auch etwas schwieriger, 1 Atom Se, und es entstehen Thio- u. Selenopyrin, wohlcharakterisierte, gut krystallisierte Körper, die zahlreiche Derivate liefern. Aus später anzuführenden Gründen ist anzunehmen, dafs, entsprechend der Stellung der beiden Chloratome, das Schwefel- und Selenatom einerseits an C, andererseits an N gebunden sind, wie es in den Formeln (III.) u. (IV.) zum Ausdruck kommt; damit würde auch für das Antipyrin die schon von KNORR diskutierte (LIEBIG's Ann. **293**. 27; C. **96**. II. 1024) Phenolbetaïnformel (II.) zur

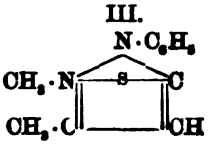
I.



II.



III.



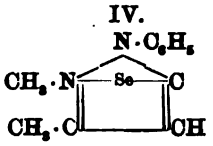
Geltung kommen. Jodoch sieht Vf. das Wesentliche dieser Formeln nicht im Vorhandensein des Betaïnringes, sondern darin, dafs sie zwei Fünfringe enthalten, und zwar einen Pyrazolring u. einen Isoxazol- (Isothiazol- oder -selenazol-)ring, die beide durch das fünfwertige N-Atom, bezw. den betaïnhaltigen Ring zusammengehalten werden. Um die Konstitution des Antipyrins und der ihm ähnlichen Verbb. nach dieser Auffassung zu bezeichnen, schlägt Vf. vor, die Bezeichnung 2,5-Oxy-, Thio- oder Seleno- vor -pyrazol einzuschalten, Antipyrin also 1-Phenyl-2,3-dimethyl-2,5-oxypyrazol zu nennen; allgemein würden danach Pyrazole vom Typus des Antipyrins als 2,5-Oxypyrazole zu bezeichnen sein.

Ebenso wie man mittels des Chlor- oder Jodmethylats des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols Thio- und Selenoderivate erhalten kann, ist dies auch mittels der Halogenmethylate anderer 5-Chlorpyrazole möglich; leichter noch als die Antipyrine entstehen immer die 2,5-Thiopyrazole.

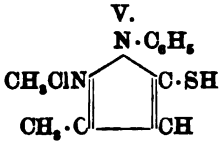
1. **Das Thiopyrin und seine Derivate** von **A. Michaelis u. H. Bindewald.** *Thiopyrin (1-Phenyl-2,3-dimethyl-2,5-thiopyrazol;* im DRP. 122287; C. **1901**. II. 327, 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-thiopyrazolon genannt) (III.). B. Man bereitet sich alkoh. Lagg. gleicher Gewichtsmengen des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-3,5-dichlorpyrazols (Antipyrinchlorid; MICHAELIS u. PASTERNACK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2398; C. **99**. II. 1024) u. reinen Kaliumsulfhydrats u. gießt die Lag. des letzteren nach u. nach unter Umschütteln und Abkühlen in die Antipyrinchloridlsg.: $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + 2KHS = C_{11}H_{12}N_2S + 2KCl + H_2S$; oder weniger vorteilhaft durch Eindampfen wss. Lagg. der genannten Halogenmethylate mit 10%ig. Kaliumsulfhydratlsg. auf dem Wasserbade; farblose, monokline (LINDNER) Krystalle (aus W.), F. 166°, mäßig l. in k. W., ll. in h. W., A., Chlf., verd. SS. u. Eg., wl. in NaOH, h. Amylalkohol, Toluol und Bzl., fast unl. in Ä. und Lg. Es unterscheidet sich vom Antipyrin dadurch, daß es durch salpetrige S. nicht grün, und durch $FeCl_3$ nicht rot gefärbt wird; versetzt man eine Lag. des Thiopyrins mit schwefliger S., so entsteht sofort intensive Gelbfärbung, und es scheidet sich je nach der Konzentration der Lag. mehr oder weniger rasch ein gelber, krystallisierter Nd. der Zus. $C_{11}H_{12}N_2S \cdot SO_2$ ab. Oxydierende Mittel wie Chlor oder Brom in wss. Lsg., $KMnO_4$, HNO_3, salpetrige S. führen das Thiopyrin in ein Trioxyd, das innere Salz einer Sulfonsäure, über; eine wss. Lag. von Thiopyrin entfärbt daher $KMnO_4$-Lag. sofort und scheidet aus einer Lag. von seleniger S. Selen aus. In wasserfreien Lösungsmitteln addiert Thiopyrin 2 Atome Halogen, eine Substitution des H-Atoms in 4-Stellung findet dagegen niemals statt. Auch Kondensation mit Aldehyden findet beim Thiopyrin nicht statt. Weder Ag_2O, noch HgO wirken bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur auf Thiopyrin ein.

Nach Unterss. von HEINZ in Erlangen wirkt Thiopyrin beim Menschen innerlich ähnlich wie Antipyrin, doch ist die Wirkung weniger energisch, u. es besitzt keinerlei schädliche Nebenwirkungen. Den Organismus des Hundes verläßt Thiopyrin teils unverändert, teils als Chromogen, das sich beim Eindampfen des Harns mit S. intensiv rötet, teils auch noch in anderer Form.

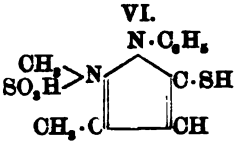
IV.



V.



VI.

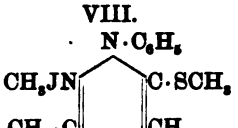


Salzsaures Thiopyrin (V.). Wasserhelle Krystalle, F. 128°, ll. in W. und A. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}N_2S,HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, braunroter Nd., F. 215° (Zers.). — Schwefelsaures Thiopyrin (VI.). Wasserhelle Würfel, sll. in W.; färbt sich an der Luft bald gelb. — Silberdoppelsalz, $C_{11}H_{12}N_2S,AgNO_3 + H_2O$. Weiße Nadeln, F. 110° (Zers.). — Golddoppelsalz, $(C_{11}H_{12}N_2S,HCl)AuCl_3$, fleischfarbener Nd., der sich schon bei 100° zers. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{11}H_{12}N_2S,HCl)HgCl_2$, weißer, schwerer Niederschlag.

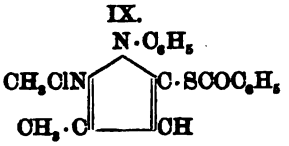
Thiopyrin und SO_2, Verbindung $C_{11}H_{12}N_2S \cdot SO_2$ (VII.). B. beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Thiopyrins mit einer wss. Lösung von SO_2; gelbe Blättchen, F. 89—91°, die beim Trocknen an der Luft oder im Exsikkator SO_2 verlieren, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in wss. SO_2. — *Thiopyrinjodmethylat* (VIII.). B. aus Thiopyrin und überschüssigem Jodmethyl bei Wasserbadwärme;

VII.

VIII.



IX.

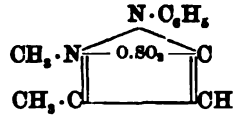


weiße Nadeln (aus A. oder W.), in letzterem Falle 1 Mol. H_2O enthaltend; F. wasserhaltig 90—92°, wasserfrei 192°. Geht beim Erwärmen mit überschüssiger 10%ig. NaOH unter Abspaltung von Methylmerkaptan in Antipyrin über. Feuchtes Ag_2O wandelt das Jodmethylat in das entsprechende, stark alkalisch reagierende Hydroxyd um, das beim Eindampfen der Lsg. sehr allmählich in Antipyrin und Methylmerkaptan zerfällt; das trockene Hydroxyd zerfällt beim Erhitzen in 1-Phenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol und Methylalkohol. — *Thiopyrinchlormethylat*, farblose Nadeln (aus A.), F. 125° (Zers.). Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}N_2SCH_3Cl)_2PtCl_4$, orangegelbe Blättchen, F. 260° (Zers.). — *Thiopyrinchlorbenzoylat* (IX.). B. aus Thiopyrin und der berechneten Menge Benzoylchlorid in Bzl. oder Chlf.; weiße Nadeln oder weißes Krystallpulver (aus Chlf. + Ä. oder Bzl.), F. 100° (vorher sinternd). Wird in wss. Lsg. durch Alkali in KCl, benzoësaures Salz und Thiopyrin zerlegt.

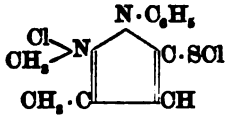
Thiopyrintrioxyd (1-phenyl-2-methyl-2,5-pyrazolsulfonsaures Methylammonium) $C_{11}H_{12}N_2SO_3 + H_2O$ (X.). B. beim Sättigen einer wss. Lsg. des Thiopyrins mit Chlorgas; aus Thiopyrin und Bromwasser, konz. $KMnO_4$-Lsg. oder Wasserstoffsuperoxyd in salzsaurer, schwefelsaurer oder salpetersaurer Lsg. Enthält 1 Mol. H_2O, das bei 100—110° entweicht; weiße, seideglänzende Nadeln oder dicke, wahrscheinlich monokline Krystalle (aus konz. HCl), die sich bei 288—290° unter lebhaftem Aufschäumen (SO_2-Entw.) zersetzen. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 150° mit HCl im Einschlußrohr.

Thiopyrindichlorid, $C_{11}H_{12}N_2SCl_2$ (XI. oder XII.). B. beim Einleiten trockenen Chlors in eine Lsg. des Thiopyrins in Chlf.; goldgelbe, an der Luft sehr leicht zerfließliche Nadeln. Beim Eindampfen der wss. Lsg. hinterbleibt ein dickes, gelbes

X.

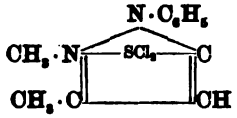


XI.



oder

XII.

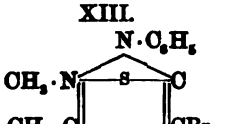


Öl, wahrscheinlich das Hydroxyd $C_{11}H_{12}N_2S(OH)Cl$; setzt man der Lsg. beim Eindampfen Soda zu, so resultiert Thiopyrin. — *Thiopyrindibromid*, $C_{11}H_{12}N_2SBr_2$. B. bei Zusatz von trockenem Brom zu einer Chlf.-Lsg. des Thiopyrins; orangegelbes Pulver oder rubinrote Krystalle, F. 154°. — *Monobromthiopyrin (1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-brom-2,5-thiopyrazol)* (XIII.). B. aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazols, F. 230°, und Kaliumsulfhydrat in alkoh. Lsg.; Prismen (aus A.) oder Nadeln (aus W.), F. 188°.

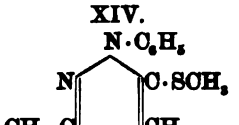
1-Phenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol (XIV.). B. unter Abspaltung von Jodmethyl beim Erhitzen des Thiopyrinjodmethylats im Ölbade auf 210—220°, oder beim Destillieren des Jodmethylats unter vermindertem Drucke. Dicke, farblose, sich rasch gelb färbende Fl., Kp_{30}. 196—198°, ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf. Vereinigt sich, jedoch weit schwerer als Thiopyrin, mit Jodmethyl beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 100—110° unter B. des Thiopyrinjodmethylats, F. 192—193°.

1-Phenyl-2-methyl-2,5-thiopyrazol (XV.). Zur Gewinnung dieses niederen Homo-

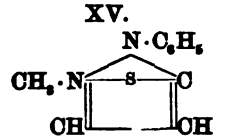
XIII.



XIV.



XV.



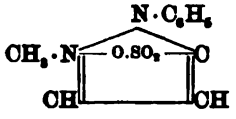
logen des Thiopyrins wird aus 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureester mittels $POCl_3$ zunächst 1-Phenyl-5-chlorpyrazol-3-carbonsäure dargestellt, die durch Abspaltung von CO_2 1-Phenyl-5-chlorpyrazol ergiebt; aus diesem kann mit Hilfe des Jodmethylats,

F. 172°, durch Kaliumsulfhydrat in absolut alkoh. Lsg. leicht das entsprechende 2,5-Thiopyrazol erhalten werden; Nadeln, F. 162°. Verhält sich gegen Reagenzien wie Thiopyrin und zeigt namentlich sehr schön die Rk. mit SO_2. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{10}N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, orangegelber Nd. Quecksilberdoppelsalz, $C_{10}H_{10}N_2S \cdot HgCl_2$, weißer, schwer l. Nd., F. 220°. Ferrocyanid, $(C_{10}H_{10}N_2S)_2H_4Fe(CN)_6$, weißer Nd., der sich schon beim Erhitzen auf 100° zers. — *Jodmethylat* (XVI.), weiße Krystalle (aus A. + Ä.), F. 156°. — *1-Phenyl-2,5-pyrazolsulfonsaures Methylammonium* (XVII.). B. beim Sättigen einer Lsg. des 1-Phenyl-2-methyl-2,5-thiopyrazols mit Chlorgas; durchsichtige Krystalle, die sich beim Erhitzen auf hohe Temperatur unter Bräunung zersetzen. Entspricht in seinen Eigenschaften völlig der 3-Methylverb.

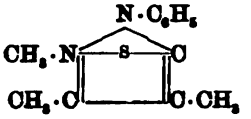
Methylthiopyrin (1-Phenyl-2,3,4-trimethyl-2,5-thiopyrazol) (XVIII.). Wird aus

XVI.

XVII.



XVIII.



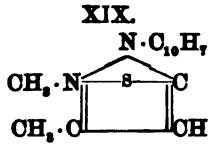
dem Jodmethylat des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-chlorpyrazols (Voss, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1301; C. **1901**. I. 1375) entsprechend dem Thiopyrin dargestellt; weiße Krystalle, F. 129°. — *β-Naphtylthiopyrin* (XIX.). (W. Bragamp, über Naphtylmethylhalogenpyrazole. Inaug.-Diss., Rostock 1901.) Diamantglänzende Krystalle, F. 135°; die entsprechende 4-Methylverbindung krystallisiert in Blättchen und schm. bei 169°.

2. **Über das Selenopyrin und dessen Homologe von A. Michaelis und M. Stein.** Das *Selenopyrin (1-Phenyl-2,3-dimethyl-2,5-selenopyrazol)* (IV.) wird ganz entsprechend dem Thiopyrin durch Wechselwirkung von Selenkalium, bezw. Kaliumhydroselenid und Antipyrinchlorid, und zwar hier in wss. Lsg. erhalten; die Darst. ist aber insofern etwas komplizierter und erfordert einige Vorsichtsmaßregeln, als Selenkalium schon durch den Sauerstoff der Luft unter Abscheidung von Selen zers. wird. Glänzende, hellgelbe Krystalle (aus abs. A.), wahrscheinlich isomorph mit denen des Thiopyrins, F. 168°; zll. in W., A. und Chlf., swl. in Bzl., Ä. u. Toluol. Die wss. Lsg. des Selenopyrins giebt mit $FeCl_3$ keine Rotfärbung wie Antipyrin, u. mit salpetriger S. nur geringe gelblichgrüne Färbung. Das Selenopyrin reagiert neutral, giebt aber mit SS. Salze, die indessen meist nicht krystallisieren. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}N_2Se \cdot HCl)_2PtCl_4$, braungelber Niederschlag. Quecksilberdoppelsalz, $C_{11}H_{12}N_2Se \cdot HgCl_2$, weißes, in starken SS. lösliches Pulver; beginnt bei 240° zu sintern. Ferrocyanid, $(C_{11}H_{12}N_2Se)_2H_4Fe(CN)_6$. Gelber, in h. W. völlig l. Nd.

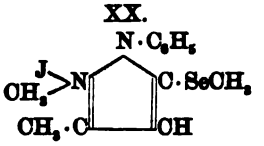
Selenopyrinjodmethylat (XX.). B. aus fein gepulvertem Selenopyrin und Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur; blätterige Krystalle (aus A.) oder Nadeln (aus W.), F. 197°. Wird beim Erwärmen mit NaOH analog dem Jodmethylat des Thiopyrins gespalten. — *Jodäthylat*, nadelförmige Krystalle (aus A. + Ä.), F. 152°.

Selenopyrintrioxyd (1-phenyl-3-methyl-2,5-pyrazolsulfonsaures Methylammonium), $C_{11}H_{12}O_3N_2Se + H_2O$ (XXI.). B. beim Einleiten von Chlor in eine wss. Lsg. des

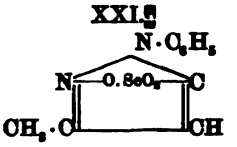
XIX.



XX.



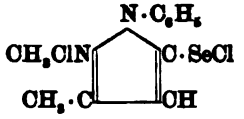
XXI.



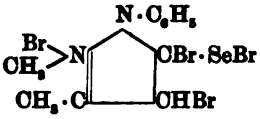
Selenopyrins; feine, weiße, schwach glänzende Nadeln (aus A.), die sich bei 170° unter Gasentw. zers.; es enthält 1 Mol. H_2O, ist mäßig l. in W., zll. in h. A. Beim Erhitzen mit konz. HCl entstehen Selenopyrindichlorid und freies Chlor:

$C_{11}H_{12}N_2SeO_3 + 6HCl = C_{11}H_{12}N_2SeCl_2 + 3H_2O + 2Cl_2$. Selenopyrin nimmt 2 Atome Cl auf, wenn man in seine Lsg. in trockenem, alkoholfreiem Chlf. Chlor einleitet; dabei entsteht *Selenopyrindichlorid* (XXII.), gelbe Nadeln (aus h. absol. A.), swl. in konz. HCl. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}N_2SeCl_2)_2PtCl_4 + 2H_2O$, gelber, flockiger, in viel W. l. Nd. — *Selenopyrintetrabromid*, $C_{11}H_{12}N_2SeBr_4$ (XXIII. oder XXIV.).

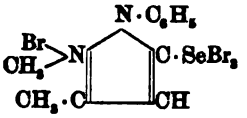
XXII.



XXIII.



XXIV.



B. bei Einw. von Brom auf eine Lsg. des Selenopyrins in alkoholfreiem Chlf.; gelbe, glänzende Nadeln, F. 139°. Verliert beim Kochen mit W. Brom und geht in *Selenopyrindibromid*, $C_{11}H_{12}N_2SeBr_2$, über, das auch auf Zusatz von HBr zu einer wss. Lsg. des Selenopyrintrioxyds entsteht; orangerote Nadeln, F. 236°. — *Selenopyrindijodid*, $C_{11}H_{12}N_2SeJ_2$. B. beim Zugeben einer wss. Jodjodkaliumlsg. zu einer wss. Lsg. von Selenopyrin; braune Kryställchen (aus Eg.), F. 144°.

4-Methylselenopyrin (1-Phenyl-2,3,4-trimethyl-2,5-selenopyrazol). B. bei Einw. von Kaliumhydroselenid auf das Jodmethylat des 1-Phenyl-3,4-methyl-5-chlorpyrasols; dünne, gelbe Nadeln, F. 172°. Giebt beim Einleiten von Cl in die wss. Lsg. einen dem Selenopyrintrioxyd entsprechenden Körper; beim Einleiten von Chlor in die trockene Chloroformlsg. entsteht ein Dichlorid, $C_{12}H_{14}N_2SeCl_2$, F. 207—208°.

Über die Konstitution des Antipyrins, Thiopyrins und Selenopyrins von **A. Michaelis**. Die Gründe, die für und wider die oben gebrauchten Formeln II., III. u. IV. sprechen, sind folgende: 1. Die B. des Antipyrins durch Methylierung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons erklärt sich am einfachsten bei Annahme der 2,5-Pyrazolformel; die B. aus dem symmetrischen Methylphenylhydrazin und Acetessigester erklärt sich dagegen am einfachsten aus der Isopyrazolon-(oder Imin-)formel, u. zwar so, daſs man dabei den Acetessigester in der Enolform reagierend annimmt; 2. das Verhalten des Antipyrins zu den Jodalkylen erklärt sich am besten bei Annahme der 2,5-Pyrazolformel; 3. der von KNORR erbrachte Beweis, daſs das Phenolbetaïn von GRIESS sich anders verhält wie das Antipyrin, spricht nicht gegen die 2,5-Pyrazolformel, da Antipyrin und das Phenolbetaïn bei näherem Vergleiche verschieden konstituiert erscheinen; 4. die 2,5-Pyrazolformel erklärt sehr leicht die B. des Chlormethylats des Phenylmethylpyrazolons bei Einw. von $POCl_3$ auf Antipyrin, während man bei Annahme der Isopyrazolonformel eine komplizierte Umlagerung annehmen muſs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2400; C. **99**. II. 754); 5. beim Übergange dieses Chlormethylats durch Alkali in Antipyrin müſste bei Annahme der Isopyrazolonformel wiederum eine Umlagerung stattfinden; eine solche wird noch unwahrscheinlicher bei der B. des Thio- u. Selenopyrins durch Einw. von Schwefel- u. Selenkalium auf das genannte Chlormethylat; 6. die Konstitution des Thiopyrins und Selenopyrins mit den Atomgruppen C : S u. C : Se entspricht nicht den Eigenschaften dieser Körper u. erklärt besonders nicht die B. des indifferenten Oxydationsprod. (Trioxyds); 7. eine Rk., die für die Isopyrazolonformel des Antipyrins spricht, ist dessen Reduzierbarkeit durch Na und CO_2 zum β-Methylamidocrotonsäureanilid, jedoch ist der Mechanismus dieser Rk. noch nicht genügend aufgeklärt.

Die Mehrzahl der Bildungs- und Umsetzungsweisen des Antipyrins läſst sich also besser durch die 2,5-Pyrazolformel, als durch die bisher angenommene Isopyrazolonformel erklären, man sollte der ersten somit den Vorzug geben. Übrigens sind beide Formeln nicht so verschieden, wie es zuerst erscheint; das tritt besonders dann hervor, wenn man die Valenzen unberücksichtigt läſst. (LIEBIG's Ann. **320**. 1—51. 13/2. 1902. [4/11. 1901.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

G. Pellizzari, *Über die Formel des Triazols.* (II. Mitteilung.) (Vgl. S. 426.) Experimenteller Teil. Die Oxydation geschah in der Weise, daſs 1 Tl. symm. Phenyltriazol, in einem Gemisch von 11 Tln. H_2SO_4 und 50 Tln. W. gel., allmählich mit 11 Tln. $KMnO_4$, gel. in 175 Tln. W., bei einer Temperatur von 22—24° versetzt wurde. Das dabei gewonnene *Triazol* wurde auſser durch seine Eigenschaften, noch durch die seiner Salze mit dem von ANDREOCCI auf dieselbe Weise aus dem 1-Phenyltriazol-1,2,4 erhaltenen Triazol identifiziert. Salze des Triazols: Pt-Salz, $(C_2H_3N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$. B. Aus einer konz. HCl-Lsg. des Triazols mittels $PtCl_4$. Dünne, lange, glänzende Nadeln, F. 73—75°, wasserfrei bei 170° sich zers.; nimmt an der Luft langsam sein Krystallwasser wieder auf; sl. auch in k. HCl, in W. und etwas weniger l. in A. Liefert beim mehrstündigen Erhitzen auf 170°, bezw. bei längerem Kochen seiner verd. wss. Lsg. das Tetrachlorplatotriazol, $(C_2H_3N_3)_2PtCl_4$, unl. in k., swl. in sd. W., F. über 270°, das jedoch auffallenderweise bei kurzem Kochen mit konz. HCl das normale Pt-Salz zurückbildet. — Nitrat, $C_2H_3N_3 \cdot HNO_3$. Dieses bereits von HANTZSCH u. SILBERRAD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 58; C. **1900**. I. 460) dargestellte Salz schm. bei 138°. — Oxalat, $C_2H_3N_3 \cdot C_2H_2O_4$. B. Aus Triazol und einer gesättigten Oxalsäurelsg. Aus W. weiſse, glänzende Kryställchen, bei 241° sich zers., wl. in k., etwas l. in w. W. — Cu-Salz, $(C_2H_3N_3)_2Cu$. B. Auf Zusatz von $CuSO_4$ zur Triazollsg. Undeutlich krystallinisches, blaues Pulver, unl. in W., l. in SS. Mit konz. HCl verwandelt es sich in ein wl. grünes Pulver, das auch aus einer salzsauren Triazollsg. mittels $CuCl_2$ erhalten wird, gegen HCl beständig ist, aber beim Waschen mit reinem W. dissociiert und das blaue Cu-Salz zurückbildet. — Bei Einw. von CH_3J auf die Na-Verb. des Triazols erhielt Vf. ein *N-Methyltriazol*, F. 20°, Kp. 183°, wobei die Substitution anscheinend in a-Stellung stattgefunden hat, da dieser Körper verschieden von dem von FREUND beschriebenen symm. Methyltriazol ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 20—23. [5/1.*] Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

S. Ruhemann u. H. E. Stapleton, *Tetrazolin.* Teil II. (vgl. C. **99**. II. 1117.) Vff. finden, daſs die Einw. von Jodmethyl auf Tetrazolin kompliziert verläuft, und beschreiben zwei der hierbei gebildeten Substanzen. Die eine *Verbindung*, $C_3H_8N_4J_2$, bildet dunkelblaue Nadeln und wird durch W. leicht unter Abscheidung von Jod zers. Die andere *Verbindung* ist ein Jodid der Zus. $C_3H_7N_4J$, bildet farblose, gut ausgebildete Krystalle und läſst sich leicht in das entsprechende Chlorid und in das Chloroplatinat, $(C_3H_7N_4)_2H_2PtCl_6$, überführen. Wie Vff. zu begründen suchen, ist dieses Jodid nicht das Salz des Methyltetrazolins; doch ist die Arbeit noch nicht weit genug fortgeschritten, um die Konstitution der beschriebenen Verbb. oder die Rk., durch welche sie entstehen, aufzuklären. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 30. 12/2. [6/2.*].) FAHRENHORST.

E. Thorausch, *Über die Kondensation des α'-Phenyl-α-methylpyridins mit Aldehyden.* Das *α'-Phenyl-α-methylpyridin*, $C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH_3$ (SCHOLTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1726; C. **95**. II. 448) läſst sich als α-methylierte Pyridinbase mit Aldehyden kondensieren; DEHNEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3494; C. **1901**. I. 327) hat bereits die Einwirkungsprodd. des Benz- und Salicylaldehyds beschrieben, der Vf. untersuchte das Verhalten der Base gegen o- u. m-Nitrobenzaldehyd, sowie gegen Piperonal. — Erhitzt man äquimolekulare Mengen α'-Phenyl-α-methylpyridin und o-Nitrobenzaldehyd 6 Stunden auf 200°, so entsteht eine schwarze Schmiere, die man in h. verd. Salzsäure l. und durch Wasserdampf von unverändertem Aldehyd befreit; die gelbe Lsg. scheidet beim Erkalten das Chlorhydrat des Kondensationsprod. ab, aus welchem man durch Natronlauge das freie *α'-Phenyl-α-o-nitrostilbazol*, $C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gewinnt. Breite, gelbe Nadeln aus schwach verd.

A.; F. 62°; ll. in h. A., Ä., CS_2; unl. in Wasser. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$. Citronengelbe, haarfeine Nadeln; F. 186—187°; ll. in h. A., h. verd. Salzsäure. — Bromhydrat, $C_{19}H_{14}O_2N_2 \cdot HBr$. Gelbliche Nädelchen aus verd. A.; F. 238°. — Au-Salz, $(C_{19}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl)_2AuCl_3 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen aus verd. A. + verd. Salzsäure u. etwas Goldchlorid; F. 126°; ll. in h. A.; wl. in W. — Pt-Salz, $(C_{19}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangerote, kurze Nadeln; F. 200°; wl. in W.; ll. in h. A. — Hg-Doppelsalz, $C_{19}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln; F. 219°; ll. in h. A.; wl. in W. — Mit Brom in CS_2 vereinigt sich die Base zum *α′-Phenyl-α-o-nitrostilbazoldibromid*, $C_5H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4NO_2$; Nadeln aus verd. A., die sich an der Luft langsam bräunen; F. 145°; unl. in W.; l. in h. A., Ä.; ll. in Chlf. — *α′-Phenyl-α-m-nitrostilbazol*, $C_{19}H_{14}O_2N_2$, aus molekularen Mengen α′-Phenyl-α-methylpyridin und m-Nitrobenzaldehyd durch achtstündiges Erhitzen unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ auf 160° gewonnen; hellgelbe Nadeln; F. 139°; unl. in W.; l. in A.; ll. in Ä, CS_2. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$. Blafsgelbe Nadeln aus verd. A.; F. 216°; ll. in A.; wl. in W. — Bromhydrat, $C_{19}H_{14}O_2N_2 \cdot HBr$. Gelbliche Nädelchen aus verd. A.; F. 263°; wl. in W.; leichter l. in A. — Au-Salz, $C_{19}H_{14}O_2N_2 \cdot HAuCl_4$. Gelbe Nadeln; F. 178—179°; ll. in h. A.; wl. in W. — Pt-Salz, $(C_{19}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Nädelchen; F. 262° unter Zers.; wl. in W., A. — *α′-Phenyl-α-m-nitrostilbazoldibromid*, $C_{19}H_{14}O_2N_2Br_2$. Nädelchen aus h. A.; F. 189°; unl. in W.; wl. in A. — Durch achtstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen α′-Phenyl-α-methylpyridin und Piperonal auf 250° entstand das *α′-Phenyl-α-piperonylalkidin*, $C_5H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH : CH \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle CH_2$; Nädelchen aus verd. A.; F. 155°; ll. in h. A., Ä., CS_2; in W. unl. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{15}O_2N \cdot HCl$. Gelbe Nädelchen aus verd. A.; F. 239°; wl. in W.; ll. in A. — Au-Salz, goldgelbe, leicht zers. Krystalle. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln; F. 242°; wl. in W., A. — Brom wirkt auf das in CS_2 gel. Alkidin unter B. eines Monobromderivats(?) ein; Nädelchen aus verd. A.; F. 117°; unl. in W.; ll. in h. A., Ä. — Durch nur vierstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen α′Phenyl-α-methylpyridin und o-Nitrobenzaldehyd auf 160° wird ein aldolartiges Kondensationsprodukt, das *α′-Phenyl-α-o-nitrophenylpikolylalkin*, $C_5H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, erhalten. Nadeln mit $1H_2O$ aus verd. A., die bei 65° sintern und undeutlich bei 95° schm.; unl. in W.; ll. in h. A., Ä. — Bei längerem Stehen an der Luft oder im Exsikkator zerfliefsen die Krystalle zu einem gelben Öl, in welchem die wasserfreie Base vorzuliegen scheint. — Chlorhydrat. Gelbe, kurze Nädelchen aus wenig W. + etwas Salzsäure; F. 182°; zll. in W. — Au-Salz, $C_{19}H_{16}O_2N_2 \cdot HAuCl_4 + H_2O$. Gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 175°; ll. in A.; wl. in W. — Pt-Salz, $(C_{19}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln aus verd. A.; F. 156°; wl. in W., A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 415—19. 8/2. [11/1.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

STELZNER.

A. Soldaini, *Über die Zersetzungsprodukte des d-Lupanins von Lupinus albus.* Die Arbeit enthält Methoden zur Trennung der *Basen* $C_8H_{15}ON$, $C_7H_{11}ON$ u. der event. noch im *d-Lupanin* sich befindenden Basen, von denen sicher das Vorhandensein einer von den zwei angegebenen Körpern verschiedenen Verb. erwiesen zu sein scheint. Alle diese Basen sind stark alkal., l. in k. W. und geruchlos, entwickeln jedoch mit KOH und wenig W. ziemlich gleichartige Gerüche. Die Chlorhydrate und Pt-Salze, bezw. die bei der Zers. der Bromverb. $C_8H_{15}ON \cdot HBr$ erhältlichen Verbb. werden näher untersucht und beschrieben, doch sind bisher, aufser für die Base $C_8H_{15}ON$ und ihre Verbb., noch keine sicheren Angaben zu machen. (Boll. Chim. Farm. **41**. 37—46. Jan. 1902. [2/11. 1901.] Messina. Städt. chem. Lab.) ROTH.

K. A. H. Mörner, *Zur Kenntnis der Bindung des Schwefels in den Proteïn-*

stoffen. Vorliegende Abhandlung ist die Fortsetzung einer älteren Unters. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 595; C. **1900**. I. 46), in welcher Vf. die inzwischen von EMBDEN (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 94; C. **1901**. I. 915) bestätigte Thatsache nachwies, daß bei der HCl-Spaltung der Hornsubstanz und anderer Proteïnstoffe Cystin gebildet wird. Vf. hatte dort unter anderem ein *Cystin* beschrieben, welches sich (statt in sechsseitigen Tafeln) in Nadeln oder in kugeligen Aggregaten abscheidet und nur schwach linksdrehend, oder optisch inaktiv oder selbst rechtsdrehend ist. Dies Cystin ist, wie Vf. bereits damals vermutete, ein *Gemenge des l-Cystins und des noch nicht isolierten r-Cystins*, welches aus dem primär gebildeten l-Cystin durch die Einw. der HCl entsteht. Dies bezeugt der folgende Versuch: Cystin von $\alpha_D = -223°$, in 10%iger HCl gel., zeigte nach 17stündigem Stehen bei Zimmertemperatur unveränderte spezif. Drehung; nach 10stünd. Erhitzen der Lsg. auf dem Wasserbade aber schieden sich bei Neutralisation mit NH_3 70% des Cystins in Kugeln und Nadeln ab, und aus der Mutterlauge wurden durch A-Zusatz weitere 12% in Form von Nadeln erhalten, deren $\alpha_D = -49{,}1°$ war; das atypische Cystin ist also in W. viel leichter l. als das typische Cystin.

Zur näheren Unters. der Bindungsweise des Schwefels in den Proteïnstoffen stellte Vf. quantitative Versa. an. In der zu prüfenden Substanz wurde der Gesamt-S und der „bleischwärzende" S bestimmt. Ferner wurde die Substanz durch 7—8 Tage langes Erhitzen auf dem Wasserbade mit dem $2^1/_2$—3fachen Vol. HCl (D. 1,124) und ebensoviel W. zersetzt, die Fl. nach Beseitigung des Ungel., sowie etwa gebildeter H_2SO_4 (vgl. unten) bei vermindertem Druck eingeengt und mit H_2SO_4-freier Natronlauge neutralisiert und der hierbei ausfallende cystinhaltige Nd. gesammelt. Sowohl in diesem Nd. als auch im Filtrat wurde der Gesamt-S und der „bleischwärzende" S bestimmt. — Die durch die Schwefelbestimmung im Cystinnd. erhaltenen Cystinwerte sind als Minimalzahlen zu betrachten, da die Ausfällung,

In Prozenten der trockenen Substanz:	Rinderhorn	Menschenhaare	Nicht krystallis. Serumalbumin	Krystallisiertes Serumalbumin	Serumglobulin	Schalenhaut des Hühnereies	Fibrinogen	Nicht krystallis. Ovalbumin	Krystallisiertes Ovalbumin
I. Gesamt-S } der ursprünglichen	3,23	5,44	1,36	1,73	0,97	4,19	1,07	1,55	1,58
II. Bleischwärzender S } Substanz	2,48	4,07	1,02	1,29	0,67	2,47	0,47	0,54	0,43
III. Gesamt-S } des Cystinniederschlages	1,87	3,71	0,55	0,67	0,40	1,89	0,31	0,078	0,076
IV. Bleischwärzender S }	—	2,77	0,41	0,48	0,33	1,43	0,23	—	0,063
V. Gesamt-S } des Filtrates vom	1,34	1,54	0,86	1,11	0,56	2,15	0,79	1,17	1,18
VI. Bleischwärzender S } Cystinnd.	1,05	0,95	0,54	0,76	0,29	1,03	0,19	0,27	0,32
VII. Cystin, berechn. aus III.	6,80	13,92	2,06	2,53	1,51	7,12	1,17	0,30	0,29
VIII. Cystin, berechn. aus IV.	—	13,83	2,02	2,41	1,66	7,13	1,16	—	0,31

besonders bei Ggw. des „atypischen Cystins", unvollständig ist und überdies ein wenig Cystin auch durch die Einw. der HCl zerstört werden kann. — Bei dem vom Vf. benutzten Verf. zur Bestimmung des bleischwärzenden S (8stündiges Kochen mit 50 g NaOH, 10 g Bleiacetat und 200 ccm W. unter Zusatz von etwas Zn)

wurden bei reinem Cystin $^3/_4$ des Gesamt-S (genauer 75,16% im Mittel) als bleischwärzender S wiedergefunden.

Die Resultate der quantitativen Unters. sind in der obenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Bei der Berechnung des Cystingehaltes der Proteïnstoffe aus dem Gesamt-S (III) und aus dem bleischwärzenden S (IV) des Cystinnd. (nach obiger Relation) kommt man also zu den gleichen Prozentzahlen, was beweist, daſs in diesem Nd. von schwefelhaltigen Stoffen bloſs Cystin zugegen ist. Jene Prozentzahlen sind aber, wie erwähnt, bloſs als Minimalwerte zu betrachten. Der bleischwärzende Schwefel im Filtrate vom Cystinnd. ist vermutlich gleichfalls gröſstenteils in Cystinbindung (leichter l. atypisches Cystin) gegenwärtig. Demnach dürfte die Hauptmasse des bleischwärzenden S der Eiweiſskörper in den letzteren in cystinähnlicher Bindung enthalten sein. Gewöhnlich wird die Thatsache, daſs nur ein Teil des S der Proteïnstoffe als bleischwärzender S abspaltbar ist, darauf zurückgeführt, daſs sich der S in denselben in zweierlei verschiedenen Bindungsformen befindet. Da nun aber auch aus dem Cystin nur $^3/_4$ des Gesamt-S als bleischwärzender S abgespalten werden kann, so muſs in der cystingebenden Gruppe des Eiweiſsmolekülś, in welcher (fast) der ganze bleischwärzende S der Proteïnstoffe enthalten ist, auch „festgebundener" S vorhanden sein. Im Rinderhorn, in den Haaren, im Serumalbumin und im Serumglobulin beträgt nun der vermutlich ganz der cystingebenden Gruppe angehörige bleischwärzende S der ursprünglichen Substanz (vgl. obige Tabelle, II) gerade, wie im Cystin selbst, $^3/_4$ des Gesamtschwefels (obige Tabelle, I). Es ist deshalb wahrscheinlich, daſs in der Horn- und Haarsubstanz und im Serumalbumin und -globulin sämtlicher S in der cystingebenden Gruppe, also in einer einzigen Bindungsform zugegen ist. Dagegen macht bei der Eierschalenhaut, beim Fibrinogen und beim Ovalbumin der leicht abspaltbare S weniger als $^3/_4$ des Gesamt-S aus; in diesen Fällen können bestenfalls nur respektive $^3/_4$, $^1/_2$ und $^1/_3$ des Gesamt-S in der cystingebenden Gruppe vorhanden sein. — Das oben nicht angeführte Caseïn enthält nur 0,06—0,07% bleischwärzenden S, so daſs höchstens $^1/_{10}$ seines Gesamt-S (ca. 1%) sich in Cystinbindung befinden konnte. Doch muſs dahingestellt bleiben, ob dieser S überhaupt zum Caseïn gehört.

In allen Fällen, wo bleischwärzender S vorhanden war, — selbst bei dem daran so armen Caseïn — lieſs sich das Cystin auch durch fraktionierte Krystallisation in analysenreinem Zustande darstellen. *Cysteïn* dagegen, welches nach EMBDEN aus den S-armen Eiweiſskörpern (Ovalbumin) primär entstehen soll, konnte weder beim Ovalbumin, noch beim Serumalbumin und -globulin im Filtrate vom Cystinnd. mit der empfindlichen Nitroprussidnatriumrk. nachgewiesen werden. Das Resultat war dasselbe, wenn eine Oxydation von primär gebildetem Cysteïn zu Cystin durch Ggw. von H_2 oder CO_2 bei der Zers. ausgeschlossen war; übrigens erfolgt nach Verss. des Vf.'s die spontane Oxydation des Cysteïns in salzsaurer Lsg. so langsam, daſs von primär gebildetem Cysteïn stets ein groſser Teil als solches hätte gefunden werden müssen.

In einigen Fällen enthielten die salzsauren Zers.-Fll. nicht unerhebliche Mengen H_2SO_4. So gab z. B. von Ammonsulfat sorgfältig befreites krystallisiertes Serumalbumin bei der Zers. mit HCl 0,42% S (bezogen auf Trockensubstanz) als H_2SO_4, obzwar nur 0,05% feuerbeständige Aschenbestandteile vorhanden waren. Da sich die H_2SO_4 mittels NH_3 ausziehen lieſs, muſs ein *Sulfat des Serumalbumins* vorgelegen haben. Da ein ohne Ammonsulfat hergestelltes nicht krystallisiertes Serumalbuminpräp. keine H_2SO_4 enthielt, muſs das Serumalbumin im vorbeschriebenen Falle die H_2SO_4 aus dem Ammonsulfat bezogen haben. Diese Neigung, ein Sulfat zu bilden, die auch an einem unter Anwendung von $MgSO_4$ dargestellten nicht krystallis. Serumalbuminpräp. festgestellt werden konnte, ist dem Serumglobulin,

dem Ovalbumin und dem Fibrinogen keineswegs eigen. Dieselben lieferten bei der Zers. nur respektive 0,05, 0,01, 0,06% S als H_2SO_4; hierbei handelte es sich wohl um Schwefelsäure der Aschenbestandteile der Präparate. — Dagegen wurde bei der Zers. der Horn-, resp. Haarsubstanz 0,16, resp. 0,20% S in Form von H_2SO_4 erhalten, und diese H_2SO_4 liefs sich der ursprünglichen Substanz mit verd. NH_3 entziehen. Da diese Stoffe nur wenig Asche enthielten, mufs die H_2SO_4 an die Proteïnsubstanzen selbst gebunden gewesen sein, obzwar die letzteren hier nicht mit H_2SO_4 oder Sulfaten in Berührung kamen. Demnach scheinen in Horn und Haar natürliche salzartige Schwefelsäureverbb. von Eiweifsstoffen vorzuliegen. Auch die Schalenhaut des Hühnereies lieferte 0,25% S als H_2SO_4, wovon sich aber nur ein geringer Teil mit NH_3 ausziehen liefs, so dafs der gröfste Teil in organischer, nicht salzartiger Bindung zugegen sein mufs. In der obigen Tabelle sind deshalb die sub I. angeführten Werte des Gesamt-S (bei allen Stoffen, aufser bei der Schalenhaut des Eies) durch Abzug des ja nicht eigentlich zur Substanz gehörigen Schwefelsäure-S von dem wirklich gefundenen Gesamt-S erhalten. — Flüchtige schwefelhaltige Prodd. entstehen bei der HCl-Spaltung der Eiweifskörper im allgemeinen nicht; nur beim Ovalbumin bildet sich ein solches (Äthylsulfid?) in beträchtlicher Menge ($^1/_3$ des Gesamt-S).

Bezüglich zahlreicher anderer Ausführungen, besonders derjenigen, welche die *Einheitlichkeit des Serumglobulins* betreffen, sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 207—338. 11/2. 1902. [4/12. 1901.] Stockholm. Mediz.-chem. Labor. d. karolin. Instit.) BURIAN.

Physiologische Chemie.

A. Schulte im Hofe, *Studien über den Gehalt der Indigofera tinctoria an Indikan, sowie über die Gewinnung des Indigos.* Durch Verss. hatte Vf. festgestellt, dafs Bakterien von keinem wesentlichen Einfluís bei der Indigogewinnung, resp. dafs die B. des Indigond. nicht durch Bakterien veranlafst wird. Die weiteren Studien des Vf. auf den Indigopflanzungen Bengalens betrafen die Fabrikation des Indigos. Nachdem festgestellt worden war, dafs 2 Stunden genügten, um bei 53° alles Indikan aus der Pflanze in Lsg. zu bringen, und dafs diese Temperatur auch nicht zers. auf das Indikan einwirkt, wurde die Indigofera tinctoria in verschiedenen Wachstumsperioden auf ihren Gehalt an diesem Bestandteil, bezw. den Ertrag an Indigoblau untersucht. Die Ergebnisse aller dieser Verss. teilt Vf. in vorliegender Abhandlung mit. Lebende Pflanzen geben das Indikan an W. erst dann ab, wenn die Fermentation eingesetzt hatte. Durch diese und die hierbei gebildete S. werden die Pflanzen schneller zum Absterben gebracht. Sobald aller im W. vorhandener Sauerstoff verbraucht ist, tritt an Stelle der sauren Fermentation eine reduzierende. Durch diese „faulige“ Gärung wird Indikan zers., und geht somit Indigo verloren, wohingegen die saure Gärung in dieser Beziehung ohne Einfluís auf das Indikan ist. Bei Zusatz von Alkali läfst sich eine gröfsere Ausbeute erzielen. Durch diesen Zusatz werden in dem Schlagbottich Verbb. gefällt, welche in schwefelsaurer Lsg. des Nd. sich rot färben. Die diese Rotfärbung liefernden Körper sind noch nicht näher untersucht. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **12**. 19—30. [9/1.*].) PROSKAUER.

M. Bocarius, *Zur Kenntnis der Substanz, welche die Bildung von Florence'schen Krystallen bedingt.* FLORENCE hat bekanntlich angegeben, dafs wss. Spermaauszug mit Jodjodkaliumlsg. braune Krystalle liefert, die er, gleich einigen späteren Untersuchern, für Sperminverbb. betrachtet, während andere sie für Verbb. des Cholins oder des Kreatins halten. Vf. zeigt nun, dafs es sich höchst wahrscheinlich um *Cholin* handelt. Aus den mittels 2%iger Formalinlsg. hergestellten Extrakten aus

dem Samen von Pferd und Mensch, sowie aus Leber und Gehirn wurden durch Jodjodnatriumlsg. die FLORENCE'schen Krystalle hergestellt; die letzteren wurden bei schwach salzsaurer Rk. mit Ag_2O zerlegt, und aus dem Filtrat wurde ein Chloroplatinat dargestellt, welches nach einem längeren Reinigungsverf. den Pt-Gehalt des Cholinplatinchlorides zeigte. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 339—46. 11/2. 1902. [5/12. 1901.] Charkow. Mediz.-chem. Univ.-Lab.) BURIAN.

Alide Grutterink und **Cornelia J. de Graaff**, *Über die Darstellung einer krystallinischen Harnalbumose.* Vff. haben in einem Falle von *Bence-Jones'scher Albumosurie* den Harn untersucht. Derselbe enthielt einen Proteïnstoff, der beim Erwärmen zuerst koagulierte, um sich beim Sieden wieder zu lösen, und der durch $^2/_3$-Sättigung mit Ammonsulfat ausgesalzen wurde. Mit der Lsg. des so erhaltenen Nd. wurden Krystallisationsverss. angestellt. Sie führten bei Ggw. von S. (H_2SO_4 oder HCl) und von etwas Salz [$(NH_4)_2SO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, NH_4Cl, NaCl] wirklich zum Ziele. Bei Anwendung von $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$ gelangen die Verss. besonders bei Lagg., die in 100 ccm ca. 10—15 ccm gesättigter Ammonsulfatlsg. und 4—5,6 ccm $^1/_4$ n. H_2SO_4 enthielten [Albumine erfordern bekanntlich zur Krystallisation nach der S.-Methode ebensoviel H_2SO_4, aber wesentlich mehr $(NH_4)_2SO_4$]. Die Krystalle zeigten das mikrochemische und krystallographische Verhalten der Eiweifskrystalle (WICHMANN, Ztschr. physiol. Ch. **27**. 575; C. **99**. II. 393). Sie liefsen sich zwar aus W. nicht umkrystallisieren (wegen Änderung der Eigenschaften der Substanz beim Lösen in sd. W.), konnten aber, da sie in k. W. swl. waren, mit letzterem von amorphen Beimengungen frei gewaschen werden. Trotz sorgfältigsten Auswaschens des Ammonsulfates enthielten sie aber stets H_2SO_4, welche mikrochemisch mit Benzidinchlorid (Krystalle von Benzidinsulfat) nachgewiesen werden konnte.

Von den Rkk. des Albumoseharnes selbst sei erwähnt, dafs die Albumose bei 57—60° koagulierte, um sich, wie bemerkt, in der Siedehitze bei schwach saurer Rk. fast vollständig wieder zu lösen; dafs NaCl zwar nicht im nativen Harne, aber in dessen Dialysationsrückstand und in der kaltgesättigten Lsg. der Krystalle eine Fällung erzeugte, und dafs der Harn bei Zusatz von Essigsäure (4 ccm 50%ige Essigsäure auf 10 ccm Harn) gelatinös erstarrte. Die Albumose zeigte in mehrfacher Hinsicht die Eigenschaften der Protalbumose. Vom Eiweifsgehalte der Nahrung war der Albumosegehalt des Harnes unabhängig. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 393—407. 11/2. 1902. [26/12. 1901]. Rotterdam. Chem. Lab. des städt. Krankenhauses.) BURIAN.

J. König und **Fr. Reinhardt**, *Ausnutzung der Pentosane beim Menschen.* Bei zwei männlichen, 32, bezw. 44 Jahre alten Personen, die neben einer zusagenden und an Proteïn und Fett genügend reichen Kost in verschiedenen je 4-tägigen Perioden an pflanzlicher Grundnahrung eingemachte grüne Büchsenerbsen, reife Erbsen, Rotkohl, eingemachte Salatbohnen, Soldaten- und Grahambrot erhielten, wurde die bisher noch nicht durch Verss. geklärte Ausnutzung der Pentosane im menschlichen Körper geprüft.

Unter der Annahme, dafs die im nebenher gegebenen Bier vorhandenen Furfuroide (0,322% als Pentosan) vollständig ausgenutzt worden sind, wurden von den in der pflanzlichen Nahrung gereichten Pentosanen im Kot ausgeschieden 3,24—20,24%, während von der Cellulose 23,21—69,73% unausgenutzt blieben. Am wenigsten verdaulich waren die Pentosane der beiden Brotsorten, was auf die in ihnen vorhandene, den Bedarf an Kohlehydraten besser deckende Stärke zurückgeführt wird. Bei den Gemüsearten dagegen wurden die fehlenden Kohlehydrate in höherem Mafse durch die Pentosane ersetzt. Im Harn wurden nur geringe nicht in Betracht kommende Mengen Furfuroide gefunden, die auch aus anderen Quellen herrühren können. Vff. kommen daher zu dem Schlufs, dafs die Pentosane der Nahrungsmittel beim

Menschen nicht nur in hohem Grade zur Ausnutzung, sondern auch zur Verwertung gelangen. Ein ausführlicher Bericht soll später erfolgen. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 5. 110—16. 1/2. Münster i. W.) MACH.

Emil Fromm und **Paul Clemens**, *Über das Schicksal cyklischer Terpene und Campher im tierischen Organismus.* 2. Mitteilung. *Über die Menthol- und Borneolglucuronsäure.* Im Anschlufs an ihre 1. Mitteilung (FROMM u. HILDEBRANDT, Ztschr. physiol. Ch. **33**. 579; C. **1901**. II. 1273) und veranlafst durch die inzwischen erschienene Arbeit von BONANNI (vgl. S. 255) über dasselbe Thema, berichten Vff. über die nach Verfütterung von Menthol und Borneol im Harn von Kaninchen auftretenden gepaarten Glucuronsäuren. Die Verss. von BONANNI beweisen (den Vff. zufolge) nicht, wie dieser Autor angiebt, dafs jene Campher im Körper ohne Veränderung mit Glucuronsäure gepaart werden; denn BONANNI hat die Mentholglucuronsäure nicht analysenrein, die Borneolglucuronsäure nicht wasserfrei erhalten. Es erscheint deshalb möglich, dafs es sich um Menthol-, resp. Borneol**hydrat**glucuronsäuren gehandelt hat, bei deren Zers. Menthol, resp. Borneol erst unter Verlust von W. entstand. Den Vff. ist es indessen gelungen, die Mentholglucuronsäure krystallisiert und ihr Kadmiumsalz, sowie die Borneolglucuronsäure wasserfrei zu erhalten, so dafs jener Einwand für ihre Verss. wegfällt.

Der Harn der mit Menthol, resp. Borneol behandelten Kaninchen wurde mit neutralem Bleiacetat, das Filtrat mit basischem Bleiacetat gefällt. Der letztere Nd. enthält die gepaarten Glucuronsäuren. Behufs Zerlegung wurde derselbe, da die gepaarten Glucuronsäuren dauernde Berührung mit k. 10%iger H_2SO_4 (ja sogar auch kurzes Sieden mit sehr verd. H_2SO_4) ohne Zers. vertragen, mit verd. H_2SO_4 verrieben. Die gepaarten Glucuronsäuren wurden entweder der schwefelsauren Lsg. direkt mittels Ä. entzogen oder (unter Beseitigung der H_2SO_4) durch $BaCO_3$ in die Barytsalze übergeführt, welche durch fraktionierte Fällung mit A. u. Ä. isoliert wurden.

Mentholglucuronsäure, $C_{16}H_{28}O_7 + 1^1/_2 H_2O$. Aus dem Kadmiumsalz durch Zerlegung desselben mit sehr verd. sd. H_2SO_4 und Extraktion der Lsg. mit Ä. Farblose Krystalle aus W. F. 87—88°. Kadmiumsalz: Der aus dem Bleind. des Mentholharns dargestellte mentholglucuronsaure Baryt (s. oben) wurde (in konz. Lsg.) mit Kadmiumchlorid behandelt; beim Umkrystallisieren des entstandenen Nd. aus h. W. wurden weifse Nadeln von $C_{32}H_{54}O_{14}Cd + 3H_2O$ erhalten, die bei 100° 1 Mol., bei 120° alle 3 Mol. Krystallwasser verloren. Lieferte bei der Dest. mit 10%iger H_2SO_4 im Dampfstrome Menthol.

Borneolglucuronsäure, $C_{16}H_{28}O_7$. Beim Übergiefsen des Zinksalzes mit der berechneten Menge 10%iger H_2SO_4 resultierte eine Lsg., aus welcher die gepaarte S. sich alsbald abschied. F. 174—175°. Zinksalz: Die aus dem zerlegten Bleind. des Borneolharns ausgeätherte S. (s. oben) wurde mit Soda oder NH_3 neutralisiert und die neutrale Fl. mit einer Zinksalzlsg. versetzt. $C_{32}H_{50}O_{14}Zn + 2H_2O$. Lieferte bei der Dest. mit H_2SO_4 im Dampfstrom Borneol. (Ztsch. physiol. Ch. **34**. 385—92. 11/2. 1902. [27/12. 1901.] Freiburg i. B. Mediz. Abteil. d. chem. Univ.-Lab.) BURIAN.

Karl Cerný, *Über das Vorkommen von Arsen im tierischen Organismus.* Mittels Reagenzien, von deren Arsenfreiheit er sich aufs sorgfältigste überzeugt hatte, konnte Vf. in der Schilddrüse und der Leber von (an diversen Krankheiten gestorbenen) Menschen nach GAUTIER's Verf. entweder kein As oder aber wechselnde geringe Spuren davon entdecken. Er gelangt deshalb, ähnlich wie HÖDLMOSER (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 329; C. **1901**. II. 862), zu dem Ergebnisse, dafs im tierischen Organismus zwar minimale Arsenspuren vorkommen können, dafs sie jedoch angesichts der Inkonstanz des Befundes keine biologische Bedeutung haben können. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 408—16. 11/2. 1902. [24/12. 1901.] Prag. Lab. f. med. Chem. der böhmischen Universität.) BURIAN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Gorini, *Über die säurelabbildenden Bakterien der Milch.* Vf. hatte früher schon nachgewiesen, daſs dem Bac. prodigiosus, indicus, Proteus mirabilis und Ascobacillus citreus die Fähigkeit zukomme, die Milch gleichzeitig durch B. von S. und Lab gerinnen zu lassen. Daher schlug er vor, den säure- und den labbildenden Bakterien noch eine dritte, aus säurelabbildenden Mikroben bestehende Spezies hinzuzufügen. Letztere verdickt die Milch unter saurer Rk. und löst das Koagulum unter Peptonisierung dann wieder auf (vgl. auch Hygien. Rdsch. 3. 381; C. 93. II. 437). Vf. schrieb diesen Mikroben für die Frage der Milchreifung eine gewisse Rolle zu. Es wurde dagegen der Einwand erhoben, daſs die von ihm studierten Mikroorganismen der n. Milchflora nicht zugehörten, sondern daſs man sie bloſs als zufällige Bakterien der Milch betrachten müsse. Diesen Einwand sucht Vf. zu widerlegen. Den Ascobacillus citreus traf Vf. oft in Milchproben verschiedener Herkunft an; er gehört also der Milchflora an. Ferner untersuchte er eine Reihe von sogenannten nicht peptonisierenden Milchsäurebakterien auf ihre Labbildungsfähigkeit. Für den B. acidi lact. Hüppe, Bac. aërogenes und Bakt. coli com. war von ihm schon früher nachgewiesen, daſs sie die Milch bloſs durch B. von S., aber ohne Lab koagulieren. Eine Anzahl von FREUDENREICH aus Emmenthaler und Limburger Käse isolierten Milchsäurebakterien, der Bac. acidi lact. Leichmann, die von FREUDENREICH studierten Blähungserreger Bac. Guillebau a u. c und Bac. Schafferi, welche Coliarten sind, besaſsen keine labbildenden Eigenschaften, wohl aber säurebildende.

Dagegen fanden sich unter den Mikroben, welche in der aseptisch beim Anfang des Melkens aufgefangenen Milch enthalten waren, säure- und zugleich labbildende Bakterienarten vor. Auch verflüssigende Kokken, die Vf. in der Milch fand, koagulierten die Milch unter saurer Rk.; das Filtrat ihrer Kulturen veranlaſste bei 35° ebenfalls die Gerinnung der sterilisierten Milch. Das Gerinnsel, welches immer saure Rk. beibehielt, wurde bei weiterer Einw. wieder aufgelöst. Vf. zählt diese Kokken der später noch zu beschreibenden Flora *Ducta galaktophora* der Kühe zu.

Die Unterss. veranlassen Vf., seine Behauptung von der Existenz der säurelabbildenden Bakterien aufrecht zu erhalten und ihnen auch für die Käserei eine praktische Bedeutung zuzuschreiben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 137 bis 140. 5/2. 1902. [Oktober 1901.] Mailand. Bakter. Lab. d. k. Landw. Hochschule.)

PROSKAUER.

Franz Schardinger, *Über die Gärprodukte eines schleimbildenden Bacillus in Rohrzuckerlösungen und die Zusammensetzung eines aus dem Schleime isolierten Kohlehydrates.* Der hier beschriebene Mikroorganismus wurde aus einem unreinen Trinkwasser isoliert. Die vorliegende Abhandlung enthält die Beschreibung des mkr. Aussehens der Organismen und ihrer Kulturverhältnisse auf Gelatine, Bouillon, Peptonw., Kartoffel, Milch u. USCHINSKY's Nährlsg. Sterile Milch wurde fadenziehend und schleimig; unter ziemlich lebhafter Entw. von Gas wurde ihr Geruch angenehm säuerlich und deutlich alkoh. Das Caseïn gerinnt. (Schluſs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 144—47. 5/2. Wien. k. k. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.)

PROSKAUER.

A. Pfuhl, *Über Lysoform und Albargin.* Das Lysoform (Z. Hyg. 37. 381; Münch. med. Wchschr. 48. 1595; C. 1901. II. 653. 1123) vernichtete schon in 1%ig. Lagg. den gewöhnlichen Eiterkokkus (Staph. pyog. aur.), sowie den Bac. pyocyaneus und den Typhusbacillus, wenn diese Bakterienarten an Fäden eingetrocknet, seiner Wirkung 1—3 Stunden ausgesetzt wurden. Milzbrandsporen dagegen wurden selbst

nach zwölfstündiger Einw. von dem Mittel weder in dieser, noch in 2%ig. Verd. beeinflufst. Es wirkt also in 1%ig. Lsg. deutlich schwächer, als 5%ig. Carbolwasser, u. ist diesem etwa erst in 3%ig. Lsg. gleichwertig. Die Entwickelungshemmung tritt erst dann ein, wenn das Lysoform im Verhältnis von 1 : 100 auf Bakterienkulturen in Fl. einwirkt. Das Lysoform besitzt keine giftigen Eigenschaften, äufsert als Waschwasser keine ätzenden Wirkungen auf die Haut und greift Metallgegenstände, wie chirurgische Instrumente, sowie Gummischläuche nicht merklich an. Hinsichtlich der Kosten steht das Lysoform in der Mitte zwischen der gebräuchlichen Sublimat- und Carbolsäuredesinfektion.

Das für Injektionen und Spülungen bestimmte Albargin ist ein grobkörniges, geruchloses Pulver, in W. ll.; es stellt eine Doppelverb. von $AgNO_3$ mit Gelatose, einem Spaltungsprodukt der Gelatine, vor und enthält 15% Hg. Vf. verglich die Wirkung von 1 u. 0,1%ig. Albarginlsg. mit den gleich starken Lsgg. von $AgNO_3$ und $ZnSO_4$. Das Albargin bleibt in seiner keimtötenden Wirkung hinter der gleich starken Lsg. von $AgNO_3$ weit zurück, ist aber den $ZnSO_4$-Lsgg. von denselben Konzentrationen weit überlegen. (Hygien. Rdsch. **12**. 105—24. 1/2. Hannover. Hyg. chem. Unters.-Stat. d. X. Armeecorps.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

V. Storch, *Über ein sogenanntes neues Verfahren zur Erkennung erhitzt gewesener Milch.* Unter Bezugnahme auf die Veröffentlichung von DU ROI und KÖHLER (S. 536) erinnert Vf. daran, dafs er bereits 1898 neben dem von ihm empfohlenen p-Phenylendiamin auch Jodkaliumstärkelsg. für den gleichen Zweck mit angewandt habe (Milch-Ztg. **27**. 374; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 711; C. **98**. II. 383. 933). Diese Angabe findet sich im Original S. 15 des 40. Berichts des Lab. für landw. Versa. der Kgl. tierärztl. u. landw. Hochschule Kopenhagen. Danach läfst sich Jodkaliumstärkelsg. sehr gut an Stelle von p-Phenylendiamin verwenden; es müssen dabei jedoch gewisse Kautelen berücksichtigt werden. Da wss. Jodkaliumlösung, noch mehr bei Ggw. von Stärke, geneigt ist, während des Stehens sich teilweise zu zersetzen und freies Jod abzugeben, so mufs man das Reagens vor seiner Anwendung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumhyposulfitlsg. entfärben. Diese Korrektur des Reagens für praktische Verhältnisse kann aber mit Unzuträglichkeiten verknüpft sein, wenn sie von Laien ausgeführt werden mufs, und deshalb hat Vf. dem p-Phenylendiamin den Vorzug gegeben. Vf. giebt schliefslich eine kurze Übersicht seiner damals veröffentlichten Versa. (Milch-Ztg. **31**. 81—82. 8/2. [27/1.] Kopenhagen.) PROSKAUER.

N. Gerber und **P. Wieske**, *Die hohe Bedeutung der Nitratreaktion hinsichtlich der Milchhygiene und Milchverwertung.* Nach allen bisher angestellten Beobachtungen finden sich in der frisch und reinlich von der Kuh ermolkenen Milch keine Nitrate vor. Die Ggw. von letzteren in der Milch beweist, dafs mit der Milch nach ihrer Gewinnung irgendwie und irgendwo etwas Ungehöriges vorgegangen ist. Die Nitratrk. ist also als Zeichen stattgehabter Unregelmäfsigkeiten für Molkereibetriebe, Milchhändler und Konsumenten von Bedeutung.

Aufser dem Diphenylamin ist zum Nachweis von Nitraten Formaldehyd und H_2SO_4 vorgeschlagen worden. FRITZMANN (Z. öffent. Ch. **3**. 610; C. **98**. I. 218) hat diese Rk. mit der Fettbestimmung vereinigt angewandt u. das Verf. als „Nitroacidbutyrometrie" bezeichnet. Später hat FRITZMANN für eine Trennung der Fett- von der Nitratbestimmung gesprochen. Vff. treten dem gemachten Einwande entgegen, dafs bei der Fettbestimmung nach dem GERBER'schen Verfahren durch die

Anwendung der chemisch reinen Schwefelsäure die Resultate unklarer u. undeutlicher werden, und daſs dieser Vorteil die Anwendung chemisch reiner Schwefelsäure auch zur einfachen Fettbestimmung nicht empfehle.

Die Nitrate können auf verschiedene Weise in die Milch hineingelangen. Es kann Salpeter zu dem Zweck der Milch zugesetzt werden, den Rübengeschmack zum Verschwinden zu bringen, der sich in Milch und Butter bei Benutzung von verschiedenen Kohlarten als Futter zu zeigen pflegt. Ebenso ist es möglich, daſs durch unvorsichtige Hantierung mit Düngemitteln (Chilesalpeter) die Milch mit Salpeter verunreinigt wird. Dann kann aber auch unsaubere Behandlung der Kühe das Hineingeraten von Schmutz in die Milch veranlassen, welcher infolge von Weiterzers. zur Nitratbildung führt. Nach Verss., die Vff. anstellten, darf man annehmen, daſs eine Schmutzmenge, die nach der Ausscheidung ca. 3—4 Grade im Schmutzfänger der GERBER'schen Schmutzprobe einnimmt, also eine Milch, die man immerhin noch als genügend rein bezeichnet, eine positive Nitratrk. aufweisen kann. Endlich können Nitrate in die Milch durch Zusatz nitrathaltigen W. hineingelangen. Da aber die Annahme, daſs jedes Grund- und Leitungswasser nitrathaltig sein muſs, eine irrige ist, so muſs man sich, ehe man die Nitratprobe zum Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch verwendet, auch vergewissern, ob die WW. der Milch liefernden Gegenden wirklich N_2O_5 enthalten. Aber selbst bei positiver Nitratrk. soll man sich hüten, der betr. Milch ohne weiteres den Vorwurf der an ihr vorgenommenen Wässerung zu machen. Auf welche Weise auch immer die Nitrate in die Milch hineingelangt sein mögen, ob durch absichtlichen oder unvorsichtigen Zusatz von Salpeter, ob durch Unreinlichkeit oder durch Wasserzusatz — in jedem Falle stellt die Nitratrk. zweifellos fest, daſs mit der Milch während oder nach ihrer Gewinnung etwas Ungehöriges vorgegangen ist, welches der Aufklärung u. Abhilfe bedarf. Nach welcher Richtung hin sich die weitere sachgemäſse Unters. und die Maſsnahmen zur Abstellung des aufgedeckten Miſsstands zu erstrecken haben, dafür giebt die Ermittelung des Fettgehalts, des spez. Gewichts, des Schmutzgehalts etc. die nötigen Anhaltspunkte. Aus den vorliegenden Veröffentlichungen und aus der Natur der Sachlage darf man wohl schlieſsen, daſs in den meisten Fällen der Zusatz nitrathaltigen W. und die durch Unsauberkeit verschuldete Verunreinigung mit Stallmist die Ursachen sind. Wenn man sich vor Augen hält, daſs die salpetersauren Salze vielfach die Begleiterscheinung organischer Zerss. sind, und daſs bei solchen organischen Zerss. auch die Bakterienwelt ein mehr oder minder üppiges Leben führt, so wird man der Nitratrk. neben ihrer Bedeutung für die Milchverwertung auch Wichtigkeit für die Milchhygiene einräumen müssen. (Milch-Ztg. 31. 82—84. 8/2. Zürich.) PROSKAUER.

Arthur Kirsten, *Abnahme des Säuregrades der Milch.* Die bei Verkäsungsverss. gemachte Beobachtung, daſs der Säuregrad der Milch in frischem Zustande und nach dem Kochen gewisse, wie es schien, gesetzmäſsige Differenzen aufwies, veranlaſste eine gröſsere Reihe von Unterss. zur Erforschung dieser Verhältnisse. Auf Grund dieser Unterss. gelangt Vf. zu dem Ergebnis, daſs beim Stehenlassen in offenen Gefäſsen, beim Zentrifugieren und beim Kochen in offenen Gefäſsen die S. der Milch eine Abnahme erfährt, und daſs diese Abnahme sich auf das teilweise Entweichen der in der Milch gelösten freien Kohlensäure zurückführen läſst. Die S. der frischen Milch wird demnach nicht nur durch die Ggw. saurer Phosphate, sondern auch durch die von freier CO_2 bewirkt.

Der von SOXHLET als Inkubationsstadium bezeichnete Zeitraum, in dem die Milch trotz Vermehrung der Säurebakterien ihren anfänglichen Titer behält, würde demnach so zu definieren sein, daſs in diesem Zeitraum die Säurebakterien nur so viel S. bilden, als der beim Stehenlassen entweichenden, in der Säurewirkung gleichwertigen Menge CO_2 entspricht. Die Versuchsergebnisse SÖLDNER's, der gefunden

hatte, daſs der Säuregrad auch nach dem Kochen unverändert bleibt, lassen sich nach Vf. dadurch erklären, daſs bei der benutzten SOXHLET-HENKEL'schen Methode nur 50 ccm Milch titriert werden, wobei die Differenzen nicht deutlich werden, und daſs die Milch vielleicht in geschlossenen Gefäſsen gekocht wurde, wobei der CO_2-Gehalt nach THÖRNER nicht ab-, sondern zunimmt. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 5. 97—109. 1/2. Proskau. Milchwirtsch. Inst.) MACH.

Orla Jensen, *Studien über das Ranzigwerden der Butter.* (Forts. v. SS. 362 und 537.) Butter, die bei Luftabschluſs aufbewahrt wird, enthält die gleichen Mikroorganismen, welche in den inneren Teilen der in gewöhnlicher Weise aufbewahrten Butter vorzukommen pflegen, also wesentlich nur Milchsäurefermente und Hefen. Bei Brüttemperatur scheint jedoch Oidium lactis eine Zeit lang unter anaëroben Bedingungen gedeihen zu können. Aus allen Vers. läſst sich über die Bakterienflora der untersuchten Süſsrahmbutterproben, die bei Zimmertemperatur aufbewahrt waren, sagen, daſs im Inneren der Butter eine Vermehrung verschiedener Milchsäure bildender Bakterien u. Hefen stattfindet, die später wieder abnehmen. Verflüssigende Bakterien und Oidum lactis nehmen immer ab (Micrococcus acidi lactici zeigte bisweilen eine schwache Vermehrung). — An der Oberfläche zeigt sich gleichzeitig mit der Zunahme der Gesamtkeimzahl eine kurzdauernde Vermehrung von Bac. fluorescens liquef. u. öfters auch von Bac. prodigiosus. Oidium lactis, Cladosporium butyri und Hefen vermehren sich langsamer, aber überwuchern dann auch zuletzt alles andere. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 8. 140—44. 5/2. Bern. Bakt. Lab. Schweiz. landw. Vers.- u. Unters.-Anstalten. Berlin.) PROSKUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *Sekundärer Anatas.* Auf dem im Gneiſs von Vannes in der Bretagne vorkommenden korrodierten Rutil sitzt, wie v. LASAULX (Z. Krystall. 8. 54) bereits berichtet hat, eine Kruste glänzender Anataskryställchen. Vf. konnte feststellen, daſs der Rutil zunächst in Ilmenit übergegangen ist, und der letztere zur B. des Anatas Veranlassung gegeben hat. Der Hydrorutil LIMUR's besteht gleichfalls aus winzigen Anataskryställchen, welche Ilmenit überkrusten, der seinerseits noch einen Kern von unverändertem Rutil enthält. Es liegen demnach zwei zeitlich getrennte Umwandlungsvorgänge vor: Zunächst entstand durch Aufnahme von Eisenhydroxyd aus dem Rutil Titaneisen, dann ging dem letzteren das Eisen wieder verloren, u. es entstand Anatas. — In Sainte-Marieaux-Mines sitzen auf weichen u. matten Titanitkrystallen auf deren Kosten entstandene bläulichschwarze Anataslamellen und -kryställchen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 425—28.) HAZARD.

H. Arsandaux, *Mineralien aus der Umgebung von Brassac.* Im Gneiſs von Castelnau-de-Brassac (Tarn) setzen Gänge in teilweise pegmatitischer Ausbildung auf, in denen schwarzer, grüner und rosaroter Turmalin, Lepidolith, Beryll, Apatit und Granat accessorisch vorkommen. Die chemische Analyse des *Lepidoliths* ergab:

SiO_2	Al_2O_3	MnO	$(K, Rb, Cs)_2O$	Li_2O	H_2O	F	Summe	ab O = F	Summe
51,0	26,2	Sp.	11,4	5,9	2,2	6,2	102,9	2,6	100,3.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 428—32.) HAZARD.

H. Arsandaux, *Eisenhaltiger Turmalin von Aveyron.* In den Pegmatiten von Castailhac sitzt ein mit Orthoklas u. Quarz vergesellschafteter Turmalin mit D. 3,19, der wegen seiner homogenen Beschaffenheit und der Intensität der Absorption wohl für optische Zwecke geeignet sein dürfte. (Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 433—34.) HAZARD.

F. W. Clarke und **G. Steiger**, *Einwirkung von Ammoniumchlorid auf gewisse Silikate.* Bei der Fortsetzung der früher (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **9**. 117. 345; C. **1900**. I. 566. 1302) veröffentlichten Unterss. wurde das feine Silikatpulver mit dem vierfachen Gewicht trockenen Ammoniumchlorids versetzt u. im verschlossenen Verbrennungsrohr 5—6 Stdn. lang auf 350° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit W. ausgewaschen u. der unl. lufttrockene Rückstand analysiert. *Stilbit* von WASSON's Bluff, Neuschottland, hatte die Zus. 1a., die Wasserbestimmungen lieferten die unter I. angegebenen Resultate. Durch Erhitzen wird keine Kieselsäure abgegeben, während ihr dritter Teil frei werden müßte, wenn der Stilbit das wasserhaltige, saure Metasilikat $H_4CaAl_2Si_6O_{16}\cdot 4H_2O$ wäre. Der sorgfältig ausgewaschene Auszug mit Ammoniumchlorid hatte die Zus. 1b., enthielt wie der Stilbit ca. 1,5% l. Kieselsäure, es hat sich also, indem Na und Ca durch NH_3 ersetzt wurden, ein Ammoniumstilbit (allerdings mit etwas Cl) gebildet. Was die Formel anlangt, so ist der Stilbit ein Gemisch von $NaAlSiO_4$ und $CaAl(Si_2O_5)_2$ im Verhältnis von 1 : 7. Entsprechendes gilt, wenn das Cl vernachlässigt wird, vom Ammoniumstilbit. — *Heulandit* von Berufjord (Island) enthielt 1,73% l. SiO_2, nach dem Glühen fast die gleiche Menge, und hatte die Zus. 2a., während der Ammoniumchloridauszug 2b. lieferte. Die Umbildung war also nur wenig unvollständiger als beim Stilbit. — *Chabasit* aus WASSON's Bluff (Neuschottland) hatte die Zus. 3a., die Wasserbestimmungen ergaben III. Vor dem Glühen fanden sich 0,86% l. SiO_2, nach demselben 0,53%, so daß also durch dasselbe keine SiO_2 frei wurde. Der Ammoniumchloridauszug ergab 3b., also wie beim Stilbit etwas Cl, der Gehalt an l. SiO_2 war ungefähr geblieben. — *Thomsonit* von Table Mountain (Colorado) hatte die Zus. 4a., die Wasserbestimmungen ergaben IV., der Ammoniumchloridauszug 4b. Das Mineral enthielt 0,45% l. SiO_2, nach dem Glühen nur wenig mehr, das Derivat aber ergab 1,80% (bei Erhitzung auf nur 300°). Die Umbildung war hier wesentlich unvollständiger, ließ sich durch längeres Erhitzen etwas steigern, hielt sich aber in bescheidenen Grenzen. Während Stilbit, Heulandit und Chabasit sich den Trisilikaten nähern, ist der Thomsonit hauptsächlich ein Orthosilikat mit einer Beimischung von Trisilikatmolekülen. Das W. wurde in allen diesen Fällen als zeolithisches, also als beigemengtes, aufgefaßt; ob das berechtigt ist, lassen die Vff. unentschieden. — *Ilvait* von der Golcondamine, Idaho, verursachte bereits beim Mahlen mit Ammoniumchlorid einen intensiven Ammoniakgeruch. Dieses Gas entwich auch reichlich aus den Röhren. Das Residuum lieferte reichliches Eisenchlorür, der größere Teil des CaO ging in Lsg., u. die Analyse, soweit sie sich durchführen ließ, bewies, daß das Ilvaitmolekül vollständig zerfallen war. Scheinbar war auch ein Ammoniumderivat entstanden, doch höchstens in kleinen Mengen. Ähnlich verhielt sich Riebeckit, nur ließ sich hier kein Ammoniakgeruch wahrnehmen. Noch weniger beeinflußt wurde der Ägyrin, so daß sich die Eisensilikate also dem Ammoniumchlorid gegenüber ganz abweichend verhalten. Ein geringer Einfluß ließ sich auch beim Serpentin, Leuchtenbergit und Phlogopit wahrnehmen, doch entstand in allen diesen Fällen kein Ammoniumderivat. Die Unterss. sollen fortgesetzt werden.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	SrO
1a.	55,41	16,85	0,18	0,05	7,78	—
1b.	60,80	18,36	—	—	1,86	—
2a.	57,10	16,82	—	0,07	6,95	0,46
2b.	61,24	18,00	—	—	2,56	—
3a.	50,78	17,18	0,40	0,04	7,84	—
3b.	55,88	19,15	—	—	2,25	—
4a.	41,13	29,58	—	—	11,25	—
4b.	42,65	31,34	—	—	9,23	—

	Na_2O	K_2O	H_2O	NH_3	Cl	Summe	ab O	Summe
1a.	1,23	—	19,01	—	—	100,51	—	—
1b.	0,08	—	12,96	5,12	1,31	100,49	0,29	100,20
2a.	1,25	0,42	13,61	—	—	99,68	—	—
2b.	0,60		13,63	4,42	—	100,45	—	—
3a.	1,28	0,73	21,85	—	—	100,10	—	—
3b.	0,35		16,57	4,64	0,95	99,79	0,21	99,58
4a.	5,31	—	13,13	—	—	100,40	—	—
4b.	2,48	—	11,81	2,67	—	100,18	—	—

	bei 100°	180°	250°	350°	schwacher Rotglut	voller Rotglut	vor dem Gebläse
I.	3,60	6,46	3,80	2,10	2,95	0,06	0,04
III.	5,22	5,70	3,92	2,36	4,51	0,13	0,01
IV.	1,01	1,44	1,05	3,90	5,65	—	0,08.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **13**. 27—38. Laboratory U. S. Geological Survey.) ETZOLD.

H. L. Wells und **S. L. Penfield**, *Ein neues Vorkommnis von Sperrylit.* Eine hauptsächlich aus Covellit mit etwas Pyrit bestehende Stufe von der Ramblermine (50 Meilen südwestlich von Laramie) wurde abwechselnd mit kaustischem Natron u. Salpetersäure behandelt. In dem erhaltenen Rückstand fanden sich lebhaft glänzende Sperrylitkryställchen, sonst keinerlei Metallkörner. Der Platingehalt der Erze von der Ramblermine ist noch nicht lange bekannt, KNIGHT stellte einen solchen von 0,0002—0,0048% fest und weist auf dessen Wichtigkeit hin. Da Sperrylit nunmehr von Ontario, Wyoming, Nordkarolina und Canada bekannt ist, besitzt dieses Mineral offenbar eine weite Verbreitung in Amerika, und die genaue Unters. von anderen Kupfererzen läfst noch manchen Platinfund erwarten, so dafs die Befürchtung, dieses nützliche Metall könnte alle werden, an Wahrscheinlichkeit verliert. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **13**. 95—96.) ETZOLD.

E. Hussak, *Über Chalmersit, ein neues Sulfid der Kupferglanzgruppe von der Goldmine „Morro Velho" in Minas Geraes, Brasilien.* Das Mineral wurde vom Prinzen DOM PEDRO AUGUSTO DE SAXE-COBURG als Millerit beschrieben und ist stets mit Magnet- und Kupferkies vereint. Es ist rhombisch-holoedrisch, mit namentlich {100}, {110}, {010}, {001}, {111}, {011} und 0,5734 : 1 : 0,9649. Fast stets liegen Zwillinge, Drillinge oder ganze Zwillingsstöcke nach (110), sowie Kontakt- u. Durchkreuzungszwillinge nach einer Pyramidenfläche vor. Den nadelartigen Prismen fehlt jede Spaltbarkeit, ihr Bruch ist muschelig. Härte 3,5. Das speis- bis bronzegelbe, oft bunt angelaufene, undurchsichtige, metallglänzende, stark magnetische Mineral hat D. 4,68 und die Zus.:

Fe	Cu	S	Summe
46,95	17,04	35,30	99,29

Demnach ist die Formel $Cu_2Fe_6S_8 = Cu_2S \cdot Fe_6S_7$, und ist der Chalmersit dem Kupferglanz völlig isomorph. Die paragenetischen Verhältnisse sind die folgenden: Auf dem Kalkphyllit sitzen Quarze und Albite, darauf sitzen die Carbonate (Siderit als ältestes, dann Dolomit, schliefslich Calcit), hierauf folgen die Sulfide (am ältesten Magnetkies, auf dessen Zersetzungsprod. [Limonit] der Chalmersit, auf diesem wieder Kupferkies). Da Kupferglanz fehlt, dürfte der Chalmersit nicht etwa eine Pseudomorphose von Magnetkies nach Kupferglanz sein. (Centralbl. f. Mineral. etc. **1902**. 69—72, São Paulo.) HAZARD.

A. Lacroix, *Über die Zinnlagerstätten von Hin-Boun (Laos).* Der Abbau dieses siamesischen Vorkommnisses ist noch nicht über den eisernen Hut hinaus in die Tiefe vorgeschritten, infolgedessen besteht das Ganggestein neben Kassiterit nur noch aus Quarz und dem wahrscheinlich aus Pyrit hervorgegangenen Limonit. Da die gewöhnlichen Begleiter des Zinnkieses, Topas, Glimmer, Apatit, Wolfram vollständig fehlen, dürfte sich das Vorkommnis dem von Campliglia in Toskana, das BERGEAT (N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. I. 132) beschrieb, anschliefsen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 422—25.) HAZARD.

M. Dittrich, *Chemisch geologische Untersuchungen über Absorptionserscheinungen bei zersetzten Gesteinen.* Die Analysenresultate und die daraus gezogenen Schlufsfolgerungen des Hornblendegranits von Grofssachsen bei Heidelberg (Mitt. der bad. geolog. Landesanstalt **4**. 199—207; C. **1901**. I. 1301), legten die Frage nahe, wie das Kalium in den verwitterten Gesteinen gebunden sei. Um dieselbe zu entscheiden, liefs Vf. folgende Salzlsgg. auf das Gesteinspulver einwirken: NaCl, KCl, NH_4Cl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KNO_3, K_2SO_4, K_2CO_3. Aus den Analysen der Filtrate dieser Auszüge ergiebt sich, dafs nur die Base der Salzlsgg. auf das verwitterte Gestein einwirkt, die l. Umsetzungsprodd. bildende S. aber nicht in Betracht kommt. Nur wenn durch die S. swl. oder unl. Umsetzungsprodd. entstehen, geht die Einw. nicht so weit, sondern bleibt manchmal verhältnismäfsig früh stehen. Durch Erhöhung der Konzentration von $^1/_{10}$n. auf Normallsgg. wird die Umsetzung nur um ein geringes erhöht, dagegen bewirkt die $^1/_{100}$n.-Lsg. eine relativ stärkere Umsetzung als die $^1/_{10}$n.-Lsg. Das von dem Gestein aufgenommene Kali, Natron und Magnesium ist fest gebunden, W. ist nicht im stande, erhebliche Mengen davon wieder in Lsg. zu bringen, erst Essigsäure macht einen Teil wieder l., es hat also keine bloíse Absorption, sondern eine feste chemische Bindung stattgefunden. Versuchsergebnisse des Vf.'s u. anderer (STRENG, BAUER) sprechen dafür, dafs die „Absorption des Kalis" in beträchtlichem Mafse auf wasserhaltige Aluminate von Ca und Mg zurückzuführen ist. Entgegen der seitherigen Annahme erscheint der Kaolin, also Thon in reiner Form, hierzu nicht befähigt, wohl aber können auch noch andere chemische Prozesse (Bodenzeolithe) eine Rolle spielen. (Mitteilungen der bad. geol. Landesanstalt **4**. 339—66. Sep. v. Verfasser.) ETZOLD.

Ferencz Jüttner, *Kritisches zur physikalisch-chemischen Untersuchung der Mineralwässer.* KÖPPE hat die Gefrierpunktserniedrigung u. die Leitfähigkeit dazu benutzt, das Verhältnis der undissociierten zu den dissociierten Bestandteilen eines Brunnens zu ermitteln. Dagegen ist an die Ungenauigkeit der üblichen Methode der Gefrierpunktsbestimmung zu erinnern. Wenn die Analyse vorliegt, vermag die physikalisch-chemische Unters. nichts zu dem hinzuzufügen, was wir aus den bekannten Dissociationsverhältnissen der in Betracht kommenden Stoffe wissen. Dagegen kann beim Mangel einer Analyse die Gefrierpunktserniedrigung ungefähr die Konzentration in Molekülen, die Leitfähigkeit die in Ionen erschliefsen lassen. Bezüglich der freien, halb gebundenen und gebundenen Kohlensäure in Mineralwässern hat KÖPPE einige falsche Annahmen gemacht. Das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure und sauren und neutralen Carbonaten wird vom Vf. im Anschlufs an die Unters. von BODLÄNDER (Z. physik. Ch. **35**. 23; C. **1900**. II. 934) erörtert. (Dtsch. med. Wchschr. **1902**. Nr. 2. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

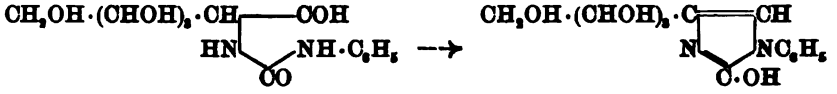
Analytische Chemie.

Walter Bräutigam, *Ein Beitrag zur Honigprüfung.* In allen natürlichen Honigarten findet man Eiweifskörper, welche sich durch Essigsäure und Zusatz von

gesättigter Kochsalzlsg. ausscheiden lassen. Dagegen wurde im Kunsthonig keine Eiweifsreaktion beobachtet. In sogen. Honigsirupen waren nur Spuren von Eiweifs vorhanden. Da auch Honig, welcher durch Verfüttern von Bienen mit Rohrzucker gewonnen war, Eiweifs enthielt, so ist anzunehmen, dafs das Eiweifs ein Absonderungsprod. der Bienen ist. Vf. untersuchte die Eigenschaften des Honigeiweifses u. fand, dafs sich dasselbe, wenn es mittels Chlf. vom Wachs befreit war, sich bei Abwesenheit von Kochsalz in Essigsäure l.

Auf Grund seiner Vers. schlägt Vf. zur Prüfung von Honig folgende Rkk. vor: 1. Man l. 3 g Honig in 3 g W., filtriert u. vermischt das Filtrat mit dem gleichen Volum einer kaltgesättigten Kochsalzlsg., säuert mit Essigsäure an und erhitzt bis zum Kochen. Es läfst sich dann eine deutliche Abscheidung von Eiweifs erkennen. — 2. Das vom Chlornatrium möglichst befreite Honigeiweifs giebt, mit Essigsäure im Überschufs vermischt und erwärmt, nach dem Erkalten eine trübe Lsg., welche auf Zusatz von einigen Tropfen Chlf. sich vollständig aufhellt (Wachs). Zu diesem Vers. genügen 25 g Honig und ca. 4 g Essigsäure zum Lösen des Honigalbumen. — 3. Das Filtrat, welches man nach der Eiweifsabscheidung erhält, wird mit einem Überschufs von Ammoniakfl. vers. Es tritt besonders beim Erwärmen auf 50° ein flockiger Nd. auf (Pepton?). (Eieralbumen keine, Bluteiweifs nur eine geringe Abscheidung.) — 4. 10% dieses Filtrates vermischt man mit einigen Tropfen Karbolsäure u. erhitzt. Es soll sich keine Fällung zeigen. (Frei von Bluteiweifs.) — 5. Verdünnte Natronlauge im Überschufs, demselben Filtrate hinzugefügt, soll, selbst auf 50° erwärmt, keine Abscheidung bewirken. (Frei von Blut- und Eiereiweifs.) (Pharm. Ztg. **47**. 109. 8/2.) PROSKAUER.

H. Steudel, *Eine neue Methode zum Nachweis von Glucosamin und ihre Anwendung auf die Spaltungsprodukte der Mucine.* Vf. ergänzt zunächst die von ihm (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 223; C. **1901**. II. 743) gegebene kurze Beschreibung des Verf. zum Nachweise des Glucosamins mittels *Phenylisocyanat*. Die mit dem letzteren versetzte alkal. Lsg. des Glucosamins erstarrt in der Kälte zu einer gallertigen M., die nach dem Absaugen als weifses, in W. swl., FEHLING'sche Lsg. reduzierendes Pulver hinterbleibt. Zur Überführung in die bereits beschriebene Verb. $C_{13}H_{16}O_5N_2$ wird dies Prod. mit 20%iger Essigsäure 1 Stde. lang auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten krystallisiert dann das genannte Anhydrid aus. Dieser Körper ist swl. in k. W. (1 Teil in ca. 156 Teilen k. W.), noch weniger l. in A., reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht mehr. $[\alpha]_D = +76{,}9°$. Das zunächst entstehende amorphe Prod. ist zweifellos das einfache Additionsprod. von Phenylcyanat u. Glucosamin (I.), das krystallisierte Anhydrid dagegen dürfte als das entsprechende Imidazolderivat (*α-Tetraoxybutyl-N-phenyl-μ-hydroxyimidazol* II.) zu betrachten sein. — Das Verf.



liefert in quantitativer Beziehung gute Resultate; bei Zusatz von Phenylisocyanat zu 1—10%igen Lsgg. von Glucosamin wurden 80—90% zu 0,5%igen Glucosaminlsgg. 65% der berechneten Menge von Verb. I. erhalten, und der Übergang der letzteren in II. vollzieht sich vollends quantitativ. — Die Trennung des Glucosamins von Aminosäuren gelingt nach dem Verf. leicht, da die Phenylcyanatverbb. der letzteren bei der alkal. Rk. in Lsg. bleiben. Bei Behandlung einer alkal. Lsg. gleicher Teile Glucosaminchlorhydrat und Leucin mit Phenylcyanat fiel das Glucosaminadditionsprod. in reinem Zustande aus, und aus dem Filtrate konnte durch Ansäuern mit HCl das Phenylisocyanatderivat des Leucins quantitativ gewonnen werden. Auch Glucosamin,

das (als Chlorhydrat) zu der salzsauren Zersetzungsflüssigkeit von Casein hinzugefügt worden war, lieferte mit Phenylcyanat das Additionsprod. in reinem Zustande.

Während die durch Zers. von *Ovomucoid* mit HCl erhaltene Lsg. mit Phenylisocyanat, wie zu erwarten stand, die Glucosaminverb. lieferte, liefs sich in der reduzierenden Fl., welche bei 1—3-stündigem Kochen von *Submaxillarismucin* mit verd. HCl resultierte, kein Glucosamin mittels Phenylcyanat nachweisen, wogegen zu der Zersetzungsflüssigkeit zugesetztes Glucosaminchlorhydrat in Form seiner Phenylcyanatverb. wieder gewonnen werden konnte. Das Submaxillarismucin liefert also bei der Spaltung zunächst nicht Glucosamin, sondern einen komplizierteren Körper, der keine Kuppelung mit Phenylisocyanat geeignete freie NH_2-Gruppe besitzt. Das gleiche gilt vom *Paramucin* der Ovarialcystome. Nach dem Verf. von MITJUKOFF dargestellt, lieferte diese schon an und für sich reduzierende Substanz bei 1—2-stündigem Kochen mit verd. H_2SO_4 eine stark reduzierende Lsg., aus der auch nach vollständiger Beseitigung der Eiweifskörper mit Phosphorwolframsäure kein Phenylcyanatglucosamin dargestellt werden konnte. Wurde aber der Rückstand der bei niedriger Temperatur eingedunsteten Fl. mit konz. HCl im Rohr auf 110° erhitzt, so entstand eine Lsg., welche mit Phenylcyanat die charakteristische Glucosaminverb. gab. Somit ist beim Paramucin am Aufbaue der primär abgespaltenen komplexeren reduzierenden Substanz sicher Glucosamin beteiligt. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 352 bis 384. 11/2. 1902. [20/12. 1901.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) BURIAN.

J. C. Berntrop, *Über die Bestimmung des Fettgehaltes von Weizenbrot und die Beantwortung der Frage, ob dasselbe mit Milch, mit Wasser oder unter Hinzufügung eines anderen Fettes als Milchfett gebacken ist.* Die von WEIBULL (Z. anorg. Ch. **1894**. 199; C. **94**. 930) und POLENSKE (Arbb. Kais. Ges.-A. **8**. 676; C. **93**. II. 671) angegebenen Methoden der Fettbestimmung im Brot sind sehr umständlich und gestatten die Extraktion nur geringer Substanzmengen. Vf. kocht 150 g frisches Brot oder mehr mit 500 ccm W. und 100 ccm starker HCl in einem Kolben während 2 Stunden auf freiem Feuer am Rückflufskühler, kühlt dann ab, filtriert durch ein nasses entfettetes Saugfilter, wäscht den Rückstand mit k. W. ab bis zum Verschwinden der sauren Rk., trocknet das Filter bei 100—110°, zerreibt die M. und extrahiert sie mit Ä., PAe. oder CCl_4. Nach dieser Methode wurden von 4,95 g Fett aus Weizenmehl und Milch im Brote 4,92 g wiedergefunden, bei einem Brote nur aus Mehl und W. statt 1,64% : 1,60%. Aus der REICHERT-MEISSL'schen Zahl des extrahierten Fettes kann man ersehen, ob zum Backen des Brotes Milch und Butter, oder nur W. und Margarine genommen worden ist. Das Fett aus Weizenmehl hat die REICHERT-MEISSL'sche Zahl 1,8. Bei Verwendung von Margarine findet man einen über den Durchschnittswert des Weizenmehls, 1,68% liegenden Fettgehalt, aber keine Erhöhung der flüchtigen Fettsäuren. (Z. f. angew. Ch. **15**. 121—25. 11/2. Chem. Lab. des städtischen Gesundheitsamtes zu Amsterdam.) WOY.

W. Fahrion, *Die Fettanalyse im Jahre 1901.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der im Jahre 1901 auf dem Gebiete der Fettanalyse ausgeführten analytischen Arbeiten. (Z. f. angew. Ch. **15**. 125—34. 11/2.) WOY.

Bibliographie.

Alquier, J., Analyse élémentaire des Substances végétales. Paris 1902. 8. 159 pg. av. 12 figures. Mark 2,20.

Auskunftsbuch für die chemische Industrie, herausgegeben von H. BLÜCHER. Jahr-

gesättigte
Eiweiss
vorhar
gewo
pro
de
v

gang I: 1902. Wittenberg 1902. gr. 8. VI, 999 und VIII SS. Leinenband. Mark 4.

Bailey, G. H., First Stage inorganic Chemistry. 2. edition, edited by W. Briggs. London 1901. 8. 213 pg. with figures. cloth. Mark 2,20.

Bakhuis Roozeboom, H. W., Carnot, A., Charpy, G., et d'autres, Contribution à l'étude des Alliages. Paris 1901. 4. XI et 523 pg. av. figures. Mark 25.

Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. Ergänzungsbände. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigiert von P. Jacobson (4 Bände.) Hamburg 1902. gr. 8. — Liefg. 15—17 (Band II. Liefg. 1—3): SS. 1—192. Jede Liefg. Mark 1,80.

Band I. 1901. 884 SS. Mark 25,20. — Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. 4 Bände. 1893—99. 6858 SS. Mark 189.

Buchanan, J. F., Brassfounders' Alloys. Practical handbook containing useful tables, notes and data, with descriptions of approved and modern methods and appliances for melting and mixing Alloys. London 1901. 8. 138 pg. with illustrations. cloth. Mark 4,70.

Dehérain, P. P., Traité de Chimie agricole. Développement des végétaux; terre arable; amendement des engrais. 2. édition. Paris 1902. 8. av. figures. Mark 15.

Dienert, F., Sur la fermentation du galactose et sur l'accoutumance des levures à ce sucre. Sceaux 1900. gr. in-8. 73 pg. Mark 2.

Dunbar und **Thumm, K.**, Beitrag zum derzeitigen Stand der Abwasserreinigungsfrage, mit besonderer Berücksichtigung der biologischen Reinigungsverfahren. München 1901. gr. 8. VII u. 142 SS. Mark 4.

Elbs, K., Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. Halle 1902. 8. Mit 8 Abbildungen. Leinenband. Mark 4.

La Fotografia. Revista mensual illustrada. Director: A. Canovas. Madrid. gr. in-8. av. illustrations. — Año I: Octobre 1901 — Septembre 1902 (12 nos.). Mark 15.

Granger, A., Etude de quelques Laboratoires industriels et des Ecoles techniques supérieures en Allemagne. Rapport présenté au ministre du commerce. Paris 1901. 8. VIII et 146 pg.

Henrivaux, J., La Verrerie à l'Exposition universelle de 1900. Paris 1901. 8. 107 pg. av. 36 figures. Mark 4,50.

Hiscox, G. D., Compressed Air; its uses and applications. London 1902. roy. 8. 822 pg. with 600 illustrations. cloth. Mark 26.

Hubert, A., Analyse des Matières agricoles. Paris 1901. 8. av. figures. Mark 1,80.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer, W. Kerp** und **G. Minunni**. Für 1894. Heft I. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 1—320. Mark 10.

— Derselbe. Für 1897. Heft IX. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 75—92 und 2561—2880. Mark 10.

James, A., Cyanid Praxis. London 1902. 4. 186 pg. cloth. Mark 15,40.

Jüptner, H. v., Grundzüge der Siderologie, für Hüttenleute, Maschinenbauer etc., sowie zur Benutzung beim Unterricht bearbeitet. Teil II: Zusammenhang zwischen thermischer und mechanischer Bearbeitung; Konstitution u. Eigenschaften der Eisenlegierungen. Leipzig 1902. gr. 8. VIII u. 408 SS. mit 22 Tafeln u. 18 Abbildungen. Mark 18.

Teil I. 1900. 322 SS. mit 11 Tafeln u. 10 Abbildungen. Mark 13.

Laband, L., Studien über die Bedeutung der Elektrolyse in der forensen und Nahrungsmittelchemie. München 1901. 8. 52 SS.

Menschutkin, N., Vorlesungen über organische Chemie. (Russisch.) 4. Auflage. St. Petersburg. 1901. 8. 770 SS. Mark 9.

Oechsner de Koninck, La Chimie de l'Uranium. Historique, comprenant les recherches principales effectuées sur l'Uranium et ses composés de 1872 à 1902. 2. édition. Montpellier 1902. 8. 27 pg.

Remsen, I., College Textbook of Chemistry. London 1902. 8. 710 pg. with illustrations. cloth. Mark 8,70.

Rideal, S., Water and its Purifications. Handbook for local authorities, sanitary officers and others. 2. edition, revised. London 1902. 8. 362 pg. cloth. Mark 9,30.

Roberts, P., The Anthracite Coal Industry. Study of the economic conditions and relations of the co-operative forces in the development of the Anthracite Coal Industry of Pennsylvania. With introduction by W. G. SUMNER. London 1902. 8. cloth. Mark 15,50.

Roussy, Aperçu historique sur les Ferments et Fermentations normales et morbides, s'étendant des temps les plus reculés à nos jours. Paris 1901. 8. 442 pg. Mark 6.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band VII. Heft 2—4: **Grauer**, K., Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. Stuttgart 1902. gr. 8. IV und 107 SS. Mark 3,60.

Schmidt, J., und **Weis**, F., Die Bakterien. Naturhistorische Grundlage für das bakteriologische Studium. Mit einem Vorwort von E. C. HANSEN. Aus dem Dänischen übersetzt von M. PORSILD. Jena 1901. gr. 8. VII u. 416 SS. mit 205 Abbildungen. Mark 7.

Springer, M. E., Der Alkaloidnachweis. Kritisch-experimentelle Beiträge zur analytischen u. toxikologischen Chemie der Alkaloide. Breslau 1902. 8. Mark 2.

Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 2. Auflage. (2 Bände.) Band I: Qualitative Analyse. Wien 1902. gr. 8. XIII u. 432 SS. mit 1 Spektraltafel u. 14 Abbildungen. Mark 8.

Wagenmann, A., Künstliches Gold. Entdeckung eines auf Grund neuerer wissenschaftlicher Anschauung beruhenden Verfahrens zur Umwandlung der Stoffe. Stuttgart 1901. gr. 8. 72 SS. mit Figuren. Mark 1,50.

Wahl, R., and **Henius**, M., American Handy-book of the Brewing, Malting and auxiliar Trades. Book of ready reference for persons connected with the Brewing, Malting and auxiliary Trades, together with tables, formulas, calculations, bibliography and dictionary of technical terms. Chicago 1901. roy. 8. with illustrations. cloth. Mark 52.

Walker, J., Elementary inorganic Chemistry. London 1902. 8. 274 pg. with figures. cloth. Mark 3,70.

Wolf, C. G. L., Laboratory Handbook of Urine Analysis and physiological Chemistry. London 1901. 8. 204 pg. with illustrations. cloth. Mark 5,40.

Zeitschrift, Chemische. Centralblatt für die Fortschritte der gesamten Chemie, herausgegeben von **F. B. Ahrens**. Unter ständiger Mitarbeit von R. BIEDERMANN, C. FRIEDHEIM, J. KÖNIG u. a. Leipzig. gr. 4. — Jahrgang I: Oktober 1901 — September 1902 (24 Nrn). Mark 20.

Zeitschrift für Farben- und Textilchemie mit Einschluſs der verwandten Gebiete

der organischen chemischen Industrie und der Textilindustrie. Herausgegeben von **A. Buntrock**. Braunschweig. kl. 4 mit Mustertafeln. Jahrgang I: 1902 (24 Hefte). Mark. 20.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 129227 vom 14/2. 1900. [25/2. 1902].

L. J. Dorenfeldt, Wolfach i. Baden, *Verfahren zur Verarbeitung von Sulfitzellstoffablaugen.* Die aus dem Verbrennungsrückstand der Ablaugen erhaltene Lauge wird mit starker (zweckmäfsig 50%ig. oder stärkerer) Kohlensäure bis zur Natriumbicarbonatbildung und Austreibung des vorteilhaft auf Schwefel zu verarbeitenden Schwefelwasserstoffs behandelt, worauf das entstandene Natriumbicarbonat der Einw. der entsprechenden Menge Natriumbisulfit ausgesetzt wird, wodurch für den Prozefs wieder verwendbare hochkonzentrierte Kohlensäure u. durch schweflige S. in Natriumbisulfit umsetzbares Monosulfit erzeugt wird, welches Natriumbisulfit zu einem Teil zur Aufschliefsung von Holz, zum anderen Teil für das obige Verfahren Verwendung finden kann. Das vorstehende Verf. kann auch mit demjenigen des Patentes 113435 (vgl. C. **1900**. II. 702) derart verbunden werden, dafs die aus dem Verbrennungsrückstand der nach einem Zusatz von kohlensaurem Kalk verbrannten Ablaugen gewonnene Lauge mit Kohlensäure bis zur Umwandlung des vorhandenen Natriummonocarbonats und Natriumsulfids in Natriumbicarbonat u. Austreibung des sämtlichen Natriumsulfidschwefels behandelt wird, wonach das erhaltene Natriumbicarbonat in vorstehend angegebener Weise der Einw. von Natriumbisulfit ausgesetzt wird.

Kl. 12o. Nr. 128998 vom 20/3. 1900. [24/2. 1902].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a/M., *Verfahren zur Trennung von o-Nitrobenzylalkohol und o-Chlorbenzylalkohol.* Bei der Chlorierung des o-Nitrotoluols bei höherer Temperatur entstehen neben o-Nitrobenzylchlorid auch o-Chlortoluol und o-Chlorbenzylchlorid. Gemäfs Patent 128046 kann man diese Chloride in einfacher Weise in die entsprechenden Alkohole überführen. Es wurde nun gefunden, dafs der *o-Chlorbenzylalkohol* unter gewöhnlichem Druck bei 230°, also 12° höher als o-Nitrotoluol (Kp. 218°), der *o-Nitrobenzylalkohol* dagegen erst über 270° (mit geringer Zersetzung) siedet; man kann daher durch fraktionierte Dest. im Vakuum o-Chlorbenzylalkohol und o-Nitrobenzylalkohol voneinander trennen. Dieses Verf. ist einfacher als die Dest. mit Wasserdampf gemäfs Patent 110010 (C. **1900**. II. 460), weil sich bei letzterer im Destillationswasser nicht unbeträchtliche Mengen o-Chlorbenzylalkohol auflösen, die demselben wiederum durch Destillation entzogen werden müssen.

Kl. 12o. Nr. 129000 vom 7/4. 99. [25/2. 1902].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Salzen der Acetylverbindungen von Amidosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe.* Amidosulfosäuren und Amidocarbonsäuren lassen sich in der Kälte, bezw. ohne Kochhitze in ihre Acetylverbb. verwandeln, wenn man dieselben in wss. Lösung mit Essigsäureanhydrid zusammenbringt. Die Rk. ist meist nach wenigen Minuten vollendet. Die Acetylamidosulfosäuren werden zunächst als Salze in wss. Lsg. erhalten, da die bei der Rk. frei werdende Essigsäure im allgemeinen diese Salze nicht zerlegt, doch kann man durch zweckentsprechende Aufarbeitung dieser Lsg. nach bekannten Methoden auch die freien Acetylamidosulfosäuren gewinnen.

Durch Eintritt der Acetylgruppe wird im allgemeinen die Löslichkeit der betreffenden Amidosulfosäuren erhöht. Die Monosulfosäuren lassen sich meistens aus ihren wss. Lagg. in Form ihrer Alkalisalze aussalzen, oder sie werden aus ihren kalten konz. wss. Lagg. durch Ansäuern mit Salzsäure als freie Acetylamidosulfosäuren krystallinisch gefällt. Bei einigen dieser SS., wie z. B. bei der Acetylsulfanilsäure und ihren Homologen, ist ein grofser Überschufs von Salzsäure erforderlich, um dieselben zur Abscheidung zu bringen. Die Disulfosäuren besitzen gewöhnlich eine so grofse Löslichkeit, dafs sie weder als Salze, noch als freie S. in vorteilhafter Weise abgeschieden werden können, und müssen daher durch Eindampfen zur Trockene aus ihren Salzlagg. isoliert werden. Die getrockneten acetylamidosulfosauren Salze bilden mehr oder weniger deutlich krystallinische weifse oder schwach grau gefärbte Pulver.

In der Patentschrift sind die Acetylverbb. folgender Amidosulfosäuren u. Amidocarbonsäuren beschrieben: *Sulfanilsäure*, *Metanilsäure*, *o-Toluidinsulfosäure*, *p-Toluidinsulfosäure*, *o-*, *m-* u. *p-Amidobenzoësäure*, *p-Amidosalicylsäure*, *o-* u. *p-Amidophenolsulfosäure*, *o-* u. *p-Amidophenolätherdisulfosäure*, *α-Naphtylaminsulfosäure 1·3*, *1·4*, *1·5*, *1·6*, *1·7*, *1·8*, *α-Naphtylamindisulfosäuren 1·3·6*, *1·4·6*, *1·4·7*, *β-Naphtylaminsulfosäuren 2·5*, *2·6*, *2·8*, *β-Naphtylamindisulfosäuren 2·6·8*, *Amidonaphtolsulfosäuren 2·8·6*, *1·8·4*, *Amidonaphtoldisulfosäuren 1·8·3·6*, *1·8·4·6*, *1·5·3·7*, *m-* u. *p-Phenylendiaminsulfosäure*, *m-Tolylendiaminsulfosäure*.

Kl. 12p. Nr. 127746 vom 9/11. 99. [28/2. 1902].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von chinasaurem Hexamethylentetramin*. Man löst molekulare Mengen von *Chinasäure* und *Hexamethylentetramin* in A. und verdunstet das Lösungsmittel im Vakuum. Das chinasaure Hexamethylentetramin scheidet sich als zäher Sirup ab, der beim Reiben mit dem Glasstab in schöne Krystalle übergeht, die bei 105° sintern und zwischen 118° u. 125° schm. Das Salz enthielt 58% Chinasäure und 42% Hexamethylentetramin, ist unl. in Ä. und Chlf., l. in A.

Bei der Darreichung von chinasaurem Hexamethylentetramin tritt in den Harnwegen eine stärkere Abspaltung von Formaldehyd auf als bei Darreichung von Hexamethylentetramin allein.

Kl. 12p. Nr. 129031 vom 2/2. 1900. [25/2. 1902].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen, beständigen Alkalisalzen der durch alkalische Hydrolyse des nativen Eiweifses entstehenden Spaltungsprodukte*. Die gemäfsigte Einw. von heifsem, verd. Alkali auf *Albumin* führt wesentlich zu zwei Hydrolysierungsprodd., der *Protalbinsäure* u. der *Lysalbinsäure*.

Das neue Verf. besteht darin, dafs man das Albumin mit verd., wss. Ätzalkali auf dem Wasserbade bis zur nahezu völligen Lag. erwärmt, die filtrierte Lag. wieder ansäuert und den hierbei entstandenen Nd. (Protalbinsäure), als auch die von diesem durch Filtration getrennte Lag. (Lysalbinsäure) gesondert mit Alkalilauge übersättigt und die hierbei gebildeten Alkalisalze der Dialyse unterwirft. Sobald das Diffusionswasser frei von Mineralsalzen ist u. neutral reagiert, enthält der Dialysator nur das reine Alkalisalz des entsprechenden Eiweifsspaltungsprod., das entweder durch Eindampfen oder Fällen in feste Form übergeführt werden kann. Aus den Salzen können die entsprechenden SS. erhalten werden.

Die neuen Salze sind durch eine gemeinsame, sehr wertvolle Eigenschaft ausgezeichnet; sie vermögen aus den Schwermetallsalzen, namentlich aus den Salzen des Silbers, Quecksilbers, bezw. des Goldes die Metalloxyde, bezw. Metalle in kolloidaler Form abzuscheiden.

Das protalbinsaure Natrium enthält 2—3% Na, das Salz der Lysalbinsäure ca. 5%.

Zur Reindarst. der Protalbinsäure wird diese aus ihren Salzen mit Essigsäure — Mineralsäuren sind für diesen Zweck weniger geeignet, da sie mit der S. Salze

bilden — ausgefällt, durch Diffusion gegen destilliertes W. von überschüssiger Essigsäure und essigsaurem Salz befreit und in Vacuo bei 100° getrocknet.

Die Analyse ergab: Asche 0,07%, C 53,85%, H 7,65%, N 14,10%, S 1,35%.

Die S. besitzt nach Molekulargewichtsbestimmungen ihrer Salze (Gefriermethode) ein hohes Molekulargewicht (ungefähr 2000).

Die Lysalbinsäure erhält man in reiner Form, wenn man die Salze mit Schwefelsäure ansäuert, wobei ein Überschuſs an S. zu vermeiden ist, und so lange gegen destilliertes W. dialysiert, bis alle anorganischen Salze entfernt sind. Der Dialysatorinhalt, welcher die Substanz als Sulfat gel. enthält, wird nun mit der zur Ausfällung der Schwefelsäure nötigen Menge Ätzbaryt versetzt und das Filtrat konz. und mit A. gefällt. Man erhält das neue Hydrolysierungsprod. als weiſses, in W. l. Pulver, das gleichzeitig saure und basische Eigenschaften zeigt, wobei jedoch ebenfalls der saure Charakter überwiegt.

Die Verb. wird durch Übersättigen ihrer wss. Lsg. mit Neutralsalzen, $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3, NaCl, Na_2SO_4, ausgeschieden und zeigt auch in ihrem sonstigen Verhalten Ähnlichkeit mit den durch künstliche Verdauung aus den Eiweiſskörpern dargestellten Albumosen. Beide SS. zeigen sehr schön die Biuretrk.; ihre wss. Lsgg. färben Lackmus rot.

Kl. 12p. Nr. 129299 vom 22/1. 98. [26/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 116881 vom 22/1. 98.; C. **1901.** I. 148.)

Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von mit Brom, bezw. Jod ausgiebig substituierten Eiweiſskörpern.* Man erhält ausgiebig mit Brom, bezw. Jod substituierte Eiweiſskörper, wenn man die Bromierung, bezw. Jodierung auf elektrochemischem Wege analog der Fluorierung gemäſs Pat. 116881 (C. **1901.** I. 148) vornimmt. In der Patentschrift ist ausführlich beschrieben die Darst. von *Bromalbumin* (gelbliches Pulver, 6,7% Bromgehalt), *Bromcasein* (Na-Salz: weiſses Pulver, ll. in W., 4,8% Bromgehalt), *Bromalbumose* (4—5% Bromgehalt), *Jodalbumin* (7,1% Jodgehalt), *Jodcasein* (9 bis 10% Jodgehalt) und *Jodsomatose* (9,8% Jodgehalt).

Kl. 22a. Nr. 128858 vom 30/12. 1900. [25/2. 1902].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Nitroso-m-tolylendiamin.* Wolle wie Baumwolle meist in orangen bis braunen und bordeauxfarbenen Tönen färbende Azofarbstoffe werden erhalten, wenn man das in der Patentschrift 123375 (vergl. C. **1901.** II. 670) beschriebene *Nitroso-m-tolylendiamin* mit Diazoverbb. kombiniert.

Kl. 22b. Nr. 129035 vom 4/12. 1900. [28/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 126199 vom 30/9. 1900; vgl. C. **1901.** II. 1287.)

Martin Lange, Amsterdam, *Verfahren zur Darstellung lackbildender Ketonfarbstoffe aus 1,8-Dioxynaphtalin.* Zu den *Dioxynaphtoketonen* des Hauptpat. gelangt man auch, wenn die Monocarbonsäureester des 1,8-Dioxynaphtalins, welche aus 1,8-Dioxynaphtalin und Monocarbonsäuren der Fett- oder aromatischen Reihe erhalten werden, mit einem Kondensationsmittel wie Chlorzink oder ähnlich wirkenden Substanzen auf 140—150° erhitzt werden. Die Patentschrift beschreibt die Darst. des *Dioxyacetophenons* des Pat. 126199 aus *Diacetyldioxynaphtalin* (ERDMANN, LIEBIG's Ann. **247.** 359), wobei sich intermediär die sich aber leicht verseifende Monoacetylverbindung des Dioxyacetonaphtons bildet, und die Darst. des *Dioxybenzonaphtons* (Pat. 126199) aus *Dibenzoyldioxynaphtalin*, F. 174—175°, (erhalten durch Benzoylieren von 1,8-Dioxynaphtalin in Pyridinlsg. mit 2 Mol. Benzoxychlorid).

Kl. 22b. Nr. 129036 vom 4/12. 1900. [28/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 126199 vom 30/9. 1900; vgl. vorstehend.)

Martin Lange, Amsterdam, *Verfahren zur Darstellung lackbildender Ketonfarbstoffe aus 1,8-Dioxynaphtalin.* Zu den *Dioxynaphtoketonen* des Hauptpatents gelangt man auch, wenn man das 1,8-Dioxynaphtalin mit den den Monocarbonsäuren entsprechenden Trichloriden der allgemeinen Formel R—CCl_3, z. B. *Benzotrichlorid* oder *Methylchloroform*, CH_3CCl_3, bei Ggw. von W. oder solchen Substanzen erwärmt, welche geeignet sind, den Umtausch der zwei im Molekül verbleibenden Chloratome gegen Sauerstoff zu bewirken.

Kl. 22d. Nr. 128916 vom 25/5. 99. [24/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 120560 vom 19/10. 98.; vgl. frühere Zus.-Pat. 127440 u. 127856, s. S. 386.)

The Clayton Aniline C. limited, Clayton-Manchester, *Verfahren zur Darstellung echter substantiver Farbstoffe.* Die bei dem Verf. des Haupt-, bezw. des zweiten Zus.-Pat. (127856) als erste und als zweite Komponente benutzten Körper werden jetzt durch Homologe oder Substitutionsprodd. ersetzt. Sowohl negative Substituenten, wie die Nitrogruppe, Halogene, Hydroxyl, als auch positive Gruppen (Dimethylamidogruppe, weitere Amidogruppen), und auch mehr indifferente Gruppen (Methyl, Methoxyl) sind hierzu geeignet. Diese befinden sich in verschiedenen Stellungen (z. B. Ersatz des Anilins durch o- oder m-Toluidin), jedoch darf natürlich für das Verf. der Patentschrift 127856 die Fähigkeit, ein Indamin oder Indophenol liefern zu können, durch die Substitution nicht aufgehoben werden. Als Zwischenprod. wird eine der p-Phenylendiamindithiosulfosäure analoge *p-Tbluylendiamindithiosulfosäure* (aus p-Toluylendiamin und Natriumthiosulfat durch Oxydation mittels Natriumbichromat und konz. Schwefelsäure erhalten) gewonnen, deren Kaliumsalz gelbgrüne Krystalle bildet. Die S. selbst ist farblos und giebt wie die p-Phenylendiamindithiosulfosäure mit Natriumnitrit einen farblosen Nd. (wahrscheinlich ein Bisdiazosulfid). Die Isolierung einer Trithiosulfosäure gelingt nicht. Als Komponenten werden, außer p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin u. p-Xylylen-p-diamin und außer Anilin und o-Toluidin m-Toluidin, o-Anisidin, o-Chloranilin, p-Xylidin, Dimethyl-o-phenylendiamin, m-Toluylendiamin (1, 2, 4 und 1, 2, 6), m-Amidophenol, Kresol (o- oder m-), Guajakol und andere angewendet.

Kl. 22d. Nr. 129147 vom 15/6. 1901. [24/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 125699 vom 27/5. 1900; vgl. I. Zus.-Pat. Nr. 126165, s. C. **1901**. II. 1375.)

Wilhelm Epstein, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs.* An der Stelle des nach dem Verf. des Hauptpatents verwendeten *m-Dinitrobenzidins* wird die diesem entsprechende Tetranitroverb. des Diphenyls, das *Tetranitrodiphenyl*, der Schwefelschwefelnatrium-Schmelze unterworfen, wodurch der gleiche schwarze Farbstoff erhalten wird. Das *o-o'-p-p'-Tetranitrodiphenyl* wird aus dem *o-o'-Dinitrodiphenyl* (Täuber, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 297 u. **25**. 133), welches beim Eingießen einer wss. Tetrazolsg. des m-Dinitrobenzidins in sd. A. entsteht, durch Nitrieren mittels rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure und Eingießen in W. erhalten und scheint identisch zu sein mit dem von Losanitsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 405) ebenso aus *p-p'-Dinitrodiphenyl* und aus *Diphenyl* dargestellten. Das auf dem Wasserbad getrocknete Rohprod. schmilzt im Kapillarrohr bei etwa 144°. Im Gegensatz zu den Angaben von Losanitsch läßt sich die Substanz krystallisiert erhalten, wenn man sie z. B. mit A., in dem sie auch kochend sich nur schwer löst, im Soxhlet-App. in Lsg. bringt. Es scheiden sich dann aus dem Extrakt warzenförmige Gruppen bräunlicher Krystalle, F. 155—166°, ab; durch

nochmaliges Umkrystallisieren erhält man schliefslich gelblichweifse, u. Mkr. rhombenförmig erscheinende Krystalle, F. 165—166°.

Kl. 22d. Nr. 129283 vom 4/4. 1900. [25/2. 1902].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung direkt färbender schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe.* Die neuen Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man die folgenden *Nitro-, Amido- und Sulfoderivate des Nitro-m-kresols* mit Schwefel und Schwefelalkalien oder ähnlich wirkenden Substanzen auf höhere Temperaturen erhitzt: *Trinitro-m-kresol*, $OH : CH_3 : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 6 : 2 : 4$; *Amidodinitro-m-kresol*, $OH : CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 6 : 2 : 4$; *Dinitro-m-kresolsulfosäure*, $OH : CH_3 : NO_2 : NO_2 : SO_3H = 1 : 3 : 6 : 2 : 4$; *Mononitro-m-kresolsulfosäure*, $OH : CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 3 : 6 : 4$, und deren Reduktionsprodd.

Kl. 22a. Nr. 129325 vom 11/5. 1901. [28/2. 1902].

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken, vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs aus einer Sulfosäure des Dimethyl-p-amido-p_1-oxydiphenylamins.* Das durch gemeinsame Oxydation von *p-Amidodimethylanilin* und *Phenol* entstehende *Indophenol* liefert, mit einem normalen Sulfit in Rk. gebracht, eine neue *Sulfosäure des Dimethyl-p-amido-p_1-oxydiphenylamins*, welche in k. W. swl., ll. in sd. W. und in Alkalicarbonaten ist; sie krystallisiert in farblosen Nadeln und giebt in alkal. Lsg. mit Hypochlorit oxydiert eine blaugrüne Färbung, in saurer Lsg., z. B. mit Bichromat, dagegen eine reinblaue Färbung der entsprechenden *Indophenolsulfosäure.*

Diese *Dimethyl-p-amido-p_1-oxydiphenylaminsulfosäure* giebt beim Verschmelzen mit Alkalipolysulfiden, bezw. mit Schwefelnatrium u. Schwefel einen sehr wertvollen blauen Schwefelfarbstoff.

Kl. 22e. Nr. 128955 vom 17/8. 1900. [26/2. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigodiessigsäure und von Indigo.* Die durch Einw. von 2 Mol. *Monohalogenessigsäure* auf *Anthranilsäure*, bezw. von äquimolekularen Mengen der ersteren und *Phenylglycin-o-carbonsäure*, am besten in Ggw. von Alkali, erzeugte *Anthranilodiessigsäure* läfst sich durch Behandlung mit den bekannten zur Überführung von Phenylglycin u. dessen Derivaten in Indoxylverbb. geeigneten Kondensationsmitteln in Indigoleukokörper überführen, welche durch Behandlung mit Oxydationsmitteln in die entsprechenden *Indigo* übergehen.

Die Anthranilodiessigsäure, F. 215°, in h. W. ll., weniger ll. in A. u. in Ä. (die Lsgg. zeigen eine intensive blaue Fluoreszenz), geht schon beim Erhitzen der wss. Lsg. mit Alkalien oder Erdalkalien oder Natriumacetat, Chlorzink, bezw. Schwefelsäure in ein Indoxylderivat über, das vermutlich die Konstitution $C_6H_4\langle^{N\cdot CH_2COOH}_{C(OH)}{>}CH$ besitzt u. als *Indoxyloessigsäure* zu bezeichnen ist. Verwendet man Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel, so entsteht zunächst *Acetylindoxyloessigsäure*, welche sich z. B. durch Erwärmen mit Sodalsg. in die Indoxyloessigsäure überführen läfst. Letztere krystallisiert aus h. W. in gelben Krystallen, F. 165° mit Zers. Die wss. Lsg. besitzt intensive grüne Fluoreszenz. Intermediär bildet sich bei Schliefsung des Indoxylringes zunächst vermutlich die *Indoxyloessigcarbonsäure*, $C_6H_4\langle^{N\cdot CH_2COOH}_{COH}{>}C\cdot COOH$, die dann durch CO_2-Austritt in die Indoxyloessigsäure übergeht. Dieses Zwischenprod. wird thatsächlich erhalten, wenn man die trockenen Salze der Anthranilodiessigsäure

mit kaustischen Alkalien auf 200° erhitzt und die Schmelze mit verd. Mineralsäuren behandelt. Dasselbe (F. 150° unter Zers.) geht beim Erhitzen seiner wss. Lsg. unter CO_2-Abspaltung glatt in die Indoxyloessigsäure über. Durch Oxydationsmittel werden beide Indoxylderivate in schwach alkal., neutraler oder saurer Lsg. in den entsprechenden Indigokörper übergeführt; dieser krystallisiert aus h. W. in dunkelgrünen Blättchen, F. 190° unter Zers.; in A. und in Ä. ll.

Erhitzt man dagegen die trockenen Salze der Anthranilodiessigsäure mit kaustischen Alkalien, mit oder ohne Zusatz von gebranntem Kalk, auf höhere Temperaturen, so spaltet die voraussichtlich zunächst entstehende Indoxyloessigcarbonsäure aufser dem Carboxyl des Indolringes auch dasjenige des Restes $\cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ab unter B. von *Natriummethylindoxyl*, und schliefslich wird letzteres in *Indoxyl* selbst übergeführt. Demgemäfs erhält man beim Erhitzen auf 280—300° eine Schmelze, deren wss. Lsg. durch Oxydationsmittel direkt in Indigo übergeführt werden kann, während bei Temperaturen zwischen 200 und 280° Schmelzen entstehen, die bei der Oxydation mehrere Indigoderivate liefern, darunter *Dimethylindigo*. Auch beobachtet man die B. eines in W. wl. Prod., das wahrscheinlich eine *Indigo-* oder *Methylindigomonoessigsäure* darstellt.

Kl. 22e. Nr. 129001 vom 11/2. 98. [25/2. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigofarbstoffen und Indigoleukokörpern aus Alphylamidomalonsäureestern.* Die Darst. geschieht in der Weise, dafs man aromatische Amidomalonsäureester (*p-Tolyl-* oder *β-Naphtylamidomalonsäurediäthylester*) in einem indifferenten Lösungsmittel, wie hochsiedendem Petroleum, Chlornaphtalin, oder für sich auf Temperaturen über 200° C. derart erhitzt, dafs das Reaktionsprod. im wesentlichen aus in A. unl. Prod. besteht, diese Prodd. von in A. l. Prodd. abtrennt, das so erhaltene schwer lösliche Kondensationsprod. mit Alkalien oder Gemischen von Alkalien mit alkal. Erden erhitzt und die hierbei entstandenen Indigoleukokörper entweder für sich mit SS. abscheidet oder in Lsg. durch Oxydation direkt in Indigofarbstoffe überführt. (Zu vergleichen ist Patent 109416 [s. C. **1900**. II. 407]), wonach durch kurzes Erhitzen von Alphylamidomalonsäureestern unter B. des Indoxylringes die Indoxysäureester entstehen.)

Kl. 22e. Nr. 129074 vom 17/11. 1900. [24/2. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung von Tetraoxynaphtalin aus Alizarinschwarz, bezw. unreinem Naphtazarin.* Das neben *Naphtazarin* noch eine Reihe Begleitfarbstoffe (*Polyoxynaphtochinone*) enthaltende *Alizarinschwarz*, bezw. unreine Naphtazarin wird durch Reduktion zweckmäfsig mittels metallischen Eisens, in ein Gemisch von Leukoverbb. verwandelt, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit, z. B. in W., von einander getrennt werden. Dabei gelingt es leicht, die Leukoverb. des Naphtazarins, das *Tetraoxynaphtalin*, von den übrigen Leukoverbb. getrennt, in Form kleiner, gelbbrauner Nadeln zu gewinnen. Dieses zieht nach Art der sauren Farbstoffe auf die tierische Faser und vereinigt sich auch mit Metallbeizen. Die Färbungen gehen durch Chromieren in sehr echte schwarze Farblacke, von der doppelten Intensität des Alizarinschwarz, über.

Kl. 30i. Nr. 128593 vom 25/5. 1901. [26/2. 1902].

Henri Dussaix, Houilles (Seine et Oise), *Apparat zur Erzeugung von Formaldehyddämpfen.* Der Apparat besteht aus einem geschlossenen Gefäfs, in welchem durch Erhitzen von *Trioxymethylen* Formaldehyddämpfe unter Druck erzeugt werden, welche selbstthätig in die Luft ausgeblasen werden, sobald der im Inneren des App. herrschende Druck eine bestimmte, nach Belieben regelbare Höhe erreicht.

Kl. 40a. Nr. 128536 vom 31/3. 1901. [27/2. 1902].

Joseph Matthews, Kings Heath, u. **William Davies**, Selly Park, *Vorrichtung zum elektrolytischen Entzinnen von Metallabfällen und dergl. mit Vorwärtsbewegung des zu behandelnden Abfallmetalles durch das elektrolytische Bad.* Der in bekannter Weise aus nicht leitendem Material bestehende, siebartig gelochte, das Abfallmetall aufnehmende in das Bad eingehängte Behälter ist mit einem konzentrisch zur Axe eines beständig gedrehten Rührwerkes gewölbtem Boden versehen, auf welchem der Metallabfall durch radiale, die Stromzuführung vermittelnde Arme der Rührvorrichtung vorwärts bewegt wird, wobei gleichzeitig die Schichthöhe des Abfallmaterials durch einen auf den Armen sitzenden Kranz geregelt wird.

Kl. 40a. Nr. 128919 vom 11/12. 1900. [27/2. 1902.]

Chemische Fabrik Innerste-Thal, Langelsheim a. H., *Verfahren zum Aufschliefsen von zink- und bariumhaltigen Kupferschlacken.* Die geschm. Schlacken, von etwa folgender Zus.: $(ZnS \cdot BaS \cdot FeS)SiO_2$, läfst man in einen Überschufs von Kalkhydrat, Ätzkalk, fein gemahlenem oder gefälltem kohlensauren Kalk oder dolomitischen Kalk einlaufen und rührt von Zeit zu Zeit um; die glasige Beschaffenheit der Schlacken mit muscheligem Bruch geht dabei in die amorphe Modifikation unter Abscheidung des Zinks als Zinkoxyd über, indem das Calcium an die Stelle des Zinks der Schlacken tritt, und letsteres sich mit dem Sauerstoff des Kalks verbindet.

Kl. 53i. Nr. 128881 vom 12/6. 1900. [22/2. 1902].

Max Krause, Grunewald-Halensee, *Verfahren zur Herstellung eines amylolytische und proteolytische Fermente, Kohlehydrate und Eiweifsstoffe enthaltenden Nährmittels.* Die *amylolytischen Fermente* (z. B. *Diastase*) werden in Mischung mit *Kohlehydraten* (z. B. *Traubenzucker*sirup) kurze Zeit der Einw. einer stark verd. organischen Säurelsg. (z. B. *Citronen-*, *Wein-* oder *Milchsäure*lsg.) überlassen, worauf man eine geringe Menge l. sauren phosphorsauren Kalk hinzufügt und die Mischung wieder kurze Zeit sich selbst überläfst. Das so erhaltene Prod. wird sodann mit etwa 2% oder mehr *Eiweifs* (z. B. in Form von geschlagenem *Hühnereiweifs* und *Eigelb*, *Pepton* oder dergl.) vermischt und erhält sodann einen Zusatz von *proteolytischen Fermenten* (z. B. 0,2% *Pepsin*), welche ebenfalls kürsere Zeit mit einer stark verd. organischen S. (z. B. Citronensäurelsg.) behandelt worden sind. Die Gesamtacidität des so erhaltenen Präparates wird nun noch durch Säurezusatz (organische S.) auf 0,25% gebracht. An Stelle von organischen SS. (Citronensäure) kann hierbei auch *Kohlensäure* Verwendung finden.

Kl. 53i. Nr. 129119 vom 30/1. 1901. [25/2. 1902].

Adolf Diefenbach, Bensheim a. d. Bergstrafse, *Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen, im wesentlichen aus Acidalbumin bestehenden Bluteiweifspräparates.* Durch Behandeln von *Blut* (frischem oder getrocknetem) mit so wenig Alkali- oder Erdalkalihydroxyd, dafs eine B. von Albuminaten ausgeschlossen ist, wird zunächst eine Reinigung des *Eiweifses (Blutalbumins)* bewirkt, worauf dasselbe durch Behandeln mit einem Überschufs starker Mineralsäuren in *Acidalbumin* übergeführt wird, welches in dem Säureüberschufs unl. ist u. abfiltriert, ausgepreſst u. getrocknet wird und ein wasserl., pulverförmiges *Bluteiweifspräparat* liefert.

Schlufs der Redaktion: den 24. Februar 1902.

Namenregister.

gg, R. 613.
ee, S. F. 633.
estini, A. 631.
xandrow, D. 630.
lerson, W. R. 622.
tree, C. 656.
andaux, H. 678.
vers, K. 638. 642.
45. 646.
telt, K. 637. 661.
lucci, I. 625.
ntrop, J. C. 683.
n, H. 618.
dewald, H. 664.
arius, N. 672.
n, J. 663.
intigam, W. 681.
mans, P. 638.
rstyn, W. 613. 614.
ný, K. 674.
erke, F. W. 679.
mens, P. 674.
rad, M. 657.
nison, R. B. 621.
smots, H. 629.
tte, A. 624.
trich, M. 681.
Eidmann, W. 623.
Fahrion, W. 683.
Forster, M. O. 659.
Fromm, E. 674.
Genvresse, P. 659.
Gerber, N. 676.
Gorini, C. 675.
Graaff, C. J. de 673.
Graebe, C. 632.
Grutterink, A. 673.
Gutbier, A. 623.
Haack, P. 613.
Hartley, W. N. 625.
Hofmann, K. A. 624.
Hoyer, E. 631.
Hussak, E. 680.
Innes, W. R. 620.
Jensen, O. 678.
Jüttner, F. 681.
Kanonnikow, J. J. 618.
Kauffmann, H. 617.
Kipping, F. S. 661.
Kirsten, A. 677.
Klimenko, P. 624.
König, J. 673.
Komppa, G. 630.
Krassuski, K. 628.
Kryč, F. 614.
Lacroix, A. 678. 681.
Lapworth, A. 662.
Lenton, W. H. 662.
Lumsden, J. S. 622. 629.
Marshall, C. R. 627.
Mather, W. T. 615.
Mathews, J. A. 625.
Melikow, P. 624.
Mellor, J. W. 622.
Michaelis, A. 663. 664. 666. 667.
Moeser, L. 623.
Möller, F. 616.
Mörner, K. A. H. 669.
Moureu, Ch. 629.
Oddo, G. 617.
Pellizzari, G. 668.
Penfield, S. L. 680.
Perkin sen., W. H. 621.
Pfuhl, A. 675.
Posner, T. 635. 660.
Reinbach, H. 657.
Reinhardt, F. 673.
Ruhemann, S. 668.
Schardinger, F. 675.
Schulte im Hofe, A. 672.
Schwabbauer, G. 662.
Siboni, G. 628.
Sigel, A. 638.
Soldaini, A. 669.
Ssolonina, A. 629.
Stapleton, H. E. 668.
Steele, B. D. 621.
Steiger, G. 679.
Stein, M. 666.
Stendel, H. 682.
Stoeber, W. 626.
Storch, V. 676.
Thorausch, E. 668.
Tripp, E. 655.
Wells, H. L. 680.
Wiederhold, K. 651. 652.
Wieske, P. 676.
Wigner, J. H. 627.
Winternitz, F. 646.
Wislicenus, W. 626.
Zelinsky, N. 630.
Zerban, F. 624.
Zincke, T. 648. 651. 652. 655.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

1. 3. März 1902.

1 b. B. 29327. **Sulfurylchlorid**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22/5. 1901.

6. F. 15279. **Acetylderivat der Cellulose**, Verfahren zur Darstellung eines alkohollöslichen —. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 1/8. 1901.

12 q. R. 14296. **p-Amidophenol**, Darstellung neuer Kondensationsprodukte aus —. Dr. Chr. Rudolph, Offenbach a. M. 13/3. 1900.

12 a. B. 29679. **O-Oxyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — aus 1,2,4-Trichlor-3-anilin-5-sulfosäure; Zus. z. Anm. B. 29284. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 20/7. 1901.

12 d. A. 8208. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines blauen, direkt färbenden schwefelhaltigen —. Aktien-Gesellsch. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 6/7. 1901.

22 e. F. 15451. **Indigo**, Verfahren zur Reinigung von künstlichem —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25/9. 1901.

30 h. F. 15196. **Schwefelhaltige Jodfette**, Verfahren zur Darstellung —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, 4/7. 1901.

30 h. F. 15529. **Anästheticum**, Darstellung eines —. Charles Fischer, Viersen, Rhld. 24/10. 1901.

30 i. Z. 3329. **Desinfektionsapparat** für Rasiermesser, Scheren u. dgl. Karl Zimmermann, Dorotheendorf, Kr. Zabrze und Oskar Gärtig, Zaborze A., Kr. Zabrze. 3/8. 1901.

40 b. P. 12547. **Legierungen der Metalle**, Verfahren zur Herstellung von — der Eisengruppe mit Aluminium. Wladyslaw Pruszkowski, Schodnica, Galizien. 8/5. 1901.

49 f. B. 30214. **Härten und Anlassen von Stahl**, Verfahren zum —. William R. Bennett, New Britain, Conn., V. St. A. 18/10. 1901.

6. März 1902.

12 i. S. 15206. **Soole**, Stehender, ununterbrochen arbeitender Röhrenapparat zum Eindampfen von —. Sachse, Lüneburg und L. Kaufmann, Aachen. 15/7. 1901.

12 i. Z. 3319. **Siedesalztrockenflächen**, Verfahren zur Herstellung sooldichter — und Soolbehälter. Julius Zabel, Hannover. 18/7. 1901.

12 n. V. 4040. **Schwefelzink**, Verfahren zur Darstellung von — aus ammoniakalischen Zinklösungen unter gleichzeitiger Gewinnung von Cyanammonium. Albert Vita, Friedenshütte. 17/10 1900.

12 q. L. 15027. **Phenole und Naphtole**, Verfahren zur Darstellung metallorganischer Verbindungen des Quecksilbers mit den Sulfosäuren der —. Auguste Lumière und Louis Lumière, Lyon-Monplaisier. 29/12. 1900.

18 b. G. 15556. **Siliciumeisen**, Verfahren zur Herstellung von — im elektrischen Ofen. Gustave Gin, Paris. 6/4. 1901.

22 b. B. 29083. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von rotvioletten und violetten — aus β-Methylanthrachinon. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 19/4. 1901.

22 f. E. 7491. **Kohlenstoff**, Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem —. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. 6/3. 1901.

22 g. H. 24667. **Druckfarbe**, Verfahren zur Herstellung einer zur Erzeugung durchsichtiger Bilder auf Celluloid geeigneten —. Hofer & Co., Zürich. 29/9. 1900.

22 i. C. 9722. **Klebmittel**, Verwendung von Phenolen oder deren Derivaten zum Aufschliessen von tierischen und pflanzlichen Stoffen zwecks Herstellung von —. Alfred Crämer, Dortmund. 16/3. 1901.

22 i. G. 15637. **Klebmittel**, Verfahren zur Herstellung eines —. Jos. Grosspietsch, Breslau. 2/5. 1901.

48 a. M. 18341. **Verzinkung**, Verfahren zur elektrolytischen — von Eisen. Jules Meurant, Arlon, Belgien. 29/6. 1900.

49 i. B. 28895. **Metallpulver**, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von —; Zus. z. Pat. 126737. Friedrich Wilhelm Bühne, Freiburg i. Breisgau. 13/11. 1900.

80 c. F. 15108. **Kohlenoxyd**, Verfahren zur Gewinnung von — in schachtförmigen Kalkbrennöfen. Fabrik elektrochemischer Produkte und komprimierter Gase, Gretler, Weber & Cie., Wetzikon, Schweiz. 4/6. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz

gegr. 1874

Inhaber:

Patentanwalt **Dr. B. Alexander-Katz.**

Grosses Fabrik-Etablissement

der Farbenbranche zu verkaufen.

Die im Konkurs befindlichen Farbwerke Homburg v. d. Höhe mit vier Bleiweisskammern mit einer Jahresproduktion von 500 000 kg Bleiweiss und vier Mennigöfen mit 500 000 kg Leistungsfähigkeit soll zum freihändigen Verkauf ausgeboten werden.

Gebäude und maschinelle Einrichtungen mit Gesamtareal von $4^1/_2$ Morgen sind in tadellosem Zustande und teilweise ganz neu.

Der Betrieb ist mit gutem Arbeiterstamm aufrechterhalten und treue, solvente Kundschaft vorhanden. Taxwert der Fabrik, welche sehr erweiterungsfähig ist, mit Anlagen Mark 230 000.

Nähere Auskunft erteilt Reflektanten

der Konkursverwalter

Cl. Scheyda, Rechtsanwalt,
Homburg v. d. H.

Zu verkaufen: **1 Prometheus,** Jahrg. 1 bis 6; **Chem. Berichte** 1886 bis 1901, auch einzelne Jahrgänge; **Musprath, Chemie,** neueste Auflage; **Chemikerzeitung** 1900, 1901. Offert. u. **Ke 4129** an **Rudolf Mosse, Elberfeld.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: F. Schneider, Berlin.

Nr. 12.
S. 693—740.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.**

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. Henle in Hattenheim. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. Hönigsberger in Berlin. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. E. Baur, Die Stickstoff-wasserstoffkette 693. — Carl Fredenhagen, Zur Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten 693. — P. Curie, Leitfähigkeit flüssiger Dielektrika etc. 695. — Hans Wolf, Zur Kenntnis der Leitfähigkeit von Lösungen gemischter Elektrolyte 695. — J. M. Eder, System der Sensitometrie photographischer Platten 696. — Hermann Itzig, Einwirkung von Ammoniumparamolybdat etc. 696. — G. Oddo, Bestimmung des Molekulargewichts etc. 696. — W. Marckwald, Radium 696. — D. Vorländer, Kohlenstoffdoppelbindung etc. 696; Über die Natur der Radikale 697. — J. Elster und H. Geitel, Unterss. über die durch die atmosphärische Luft induzierte Radioaktivität 698. — L. Spiegel, Über Neutralaffinitäten 699. — P. Walden, Über anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel 699. — K. Drucker, Zur Frage der Auflösungsgeschwindigkeit 701. — James Locke, Elektroaffinität als Basis für die Systematisierung anorganischer Verbb. 701.

Anorganische Chemie. James Dewar, Die spezifischen Volume von Sauerstoff- und Stickstoffdampf bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs 702. — Arthur B. Lamb, Die Umwandlung der Orthoperjodsäure etc. 702. — O. Kühling, Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure. Erwiderung an die Herren O. Sackur und G. Bodländer 702. — W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss, Darstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse 703. — Camille Matignon, Über das Praseodymchlorid 704. — Richard Jos. Meyer und M. Koss, Neues Verfahren zur Abscheidung des Cers aus Gemischen seltener Erden 705. — K. A. Hofmann u. V. Wölfl, Über das radioaktive Blei 706. — G. Bailhache, Über die Mehrzahl der blauen Molybdänoxyde 707. — Henry Fay und C. B. Gillson, Die Legierungen von Blei und Tellur 707. — Henry Fay und Harrison Everett Ashley, Die Legierungen von Antimon und Tellur 708.

Organische Chemie. Henri Moissan, Einwirkung von Kaliumhydrür auf Äthyljodid etc. 708. — O. Emmerling, Vorkommen von normalem Butylalkohol im Kornfuselöl 709. — P. N. Evans und C. E. Vanderkleed, Dichloracetylphosphid 709. — P. N. Raikow, Unterss. über Formaldehyd 710. — Emilio Gabutti, Zum Studium der Alkoholate des Bromals 710. — K. Katsuyama, Bildung von Milchsäure etc. 710. — Marston

Taylor Bogert und David C. Eccles, Darstellung der Imide der Bernstein- und Glutarsäure etc. 711. — J. v. Braun, Zur Kenntnis der Thiuramdisulfide etc. 711. — J. v. Braun und K. Rumpf, Über einige Senföle etc. 713. — Fritz Ephraim, Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Urethan 713. — W. Marckwald, Stereochemie des Benzols 714. — Carl Bülow und Georg List, Über die relative Basicitätsdifferenz der beiden Amidogruppen substituierter Diamine 714. — Emilio Gabutti, Einwirkung von Aluminiumchlorid etc. 716. — René Tordoir, Über verschiedene Aminalkohole mit C_4 und C_5 716. — Paul Stiénon, Über verschiedene Aminalkohole mit C_4 und C_5 717. — Eug. Bamberger und Michael Vuk, Oxydation des Methyl- und Äthylanilins 717. — Eug. Bamberger und Fred. Tschirner, Oxydation des Methylendianilids 717. — Eug. Bamberger, Einwirkung von alkoholischem Kali etc. auf Nitrosobenzol 718. — Eug. Bamberger und Johannes Frei, Über Alkylierung des Phenylazoacetaldoxims 718. — Edgar Wedekind, Beobachtungen über einfache und doppelte Dissociation bei quartären Ammoniumsalzen 719. — G. Favrel, Einwirkung der Cyanessigester und ihrer Substitutionsderivate auf Diazo- und Tetrazochloride 721. — D. Vorländer und Felix Meyer, Aromatische Diazoniumsalze etc. 722. — Alfr. Ekbom, Über die p-Nitrobenzolsulfosäure 723; Einwirkung von Schwefeldioxyd etc. 724. — O. Anselmino, Das dritte Tribromid des Pseudocumenols 724. — Berichtigung 725. — Herbert E. Burgess, Cedrenöl 725. — Leonhard Wacker, Über Hydroxylamido- und Nitroanthrachinone 725. — Hugo Voswinkel, Über Derivate der Triazane 726. — Eug. Bamberger, Über Voswinkels Triazanderivate 726. — L. Vanino u. O. Hauser, Neue Verbb. des Wismuttrichlorids etc. 726. — J. O. Schlotterbeck u. H. C. Watkins, Beitrag zur Chemie von Stylophorum diphyllum 727. — Thomas B. Osborne, Ein hydrolytisches Derivat des Globulins Edestin etc. 727; Der basische Charakter des Proteïnmoleküls etc. 727. — O. Emmerling, Eiweifsspaltung durch Papayotin 727. — O. Emmerling und O. Reiser, Zur Kenntnis eiweifsspaltender Bakterien 728.

Physiologische Chemie. Arthur Bornträger, Über die in einigen Früchten, namentlich Südfrüchten, enthaltenen Zuckerarten etc. 728. — N. Nedokutschajew, Umwandlungen, welche stickstoffhaltige Stoffe beim Reifen einiger Getreidearten erleiden 728. — Ernst Schulze, Leucin und Tyrosin als Nährstoffe 729. — Markl, Über Hemmung der Hämolyse durch Salze 730. — Th. Pfeiffer, Stoffwechsel des Pferdes 730. — N. Zuntz und O. Hagemann, Bemerkungen zu vorstehender Kritik Pfeiffer's 731.

Gärungschemie und Bakteriologie. Hugo Weissenberg, Über die Denitrifikation 731. — Franz Schardinger, Über die Gärprodukte eines schleimbildenden Bacillus in Rohrzuckerlösungen etc. 731. — W. Omelianski, Gärung der Cellulose 732. — Paul Vuillemin, Wirkungen des Zusammenlebens eines Amylomyces und eines Mikrococcus 732.

Medizinische Chemie. Paul Sommerfeld u. Wilhelm Caro, Zur Kenntnis der Ausnutzung von Phosphor und Stickstoff etc. 733. — Otto von Fleischl, Über Fanghi di Sclafani, ein wenig bekanntes, bei Acne rosacea sehr wirksames Mittel 733. — M. Piorkowski, Die spezifischen Sera etc. 733. — A. Funaro, Chemische Zusammensetzung der Gallensteine 734. — Armand Gautier, Sehr wirksame spezifische Behandlung der Sumpffieber 735.

Analytische Chemie. Charles A. Peters und Seth E. Moody, Die Bestimmung der Persulfate 735. — C. D. Harris, Bestimmung von citratunlöslicher Phosphorsäure 735. — P. Truchot, Analyse von industriellem Kupfer 735. — F. A. Gooch und O. S. Pulman jr., Die Bestimmung der Molybdänsäure etc. 736. — L. Vanino, Über Bariumsulfat etc. 736. — A. Hasterlik, Der chemische Nachweis von Pferdefleisch 736. — G. G. Pond, Nachweis von Nitroglycerin in einer exhumierten Leiche 737.

Patente 737.

Namenregister.

Anselmino, O. 724.
Ashley, H. E. 708.
Bailhache, G. 707.
Bamberger, E. 717. 718. 726.
Baur, E. 693.
Bogert, M. T. 711.
Bornträger, A. 728.
Braun, J. v. 711. 713.
Bülow, C. 714.
Burgess, H. E. 725.
Caro, W. 733.
Curie, P. 695.
Dewar, J. 702.
Drucker, K. 701.
Eccles, D. C. 711.
Eder, J. M. 696.
Ekbom, A. 723. 724.
Elster, J. 698.
Emmerling, O. 709. 727. 728.
Ephraim, F. 713.
Evans, P. N. 709.
Favrel, G. 721.
Fay, H. 707. 708.
Fleischl, O. v. 733.
Fredenhagen, C. 693.
Frei, J. 718.
Funaro, A. 734.
Gabutti, E. 710. 716.
Gautier, A. 735.
Geitel, H. 698.
Gillson, C. B. 707.
Gooch, F. A. 736.
Hagemann, O. 731.
Harris, C. D. 735.
Hasterlik, A. 736.
Hauser, O. 726.
Herrmann, P. 697.
Hofer, H. 703.
Hofmann, K. A. 706.
Itzig, H. 696.
Katsuyama, K. 710.
Koss, M. 705.
Kühling, O. 702.
Lamb, A. B. 702.
List, G. 714.
Locke, J. 701.
Marckwald, W. 696. 714.
Markl 730.
Matignon, C. 704.
Meyer, F. 722.
Meyer, R. J. 705.
Moissan, H. 703.
Moody, S. E. 735.
Muthmann, W. 703.
Nedokutschajew, N. 728.
Oddo, G. 696.

Omelianski, W. 732.
Osborne, T. B. 727.
Peters, C. A. 735.
Pfeiffer, T. 730.
Piorkowski, M. 733.
Pond, G. G. 737.
Pulman jun., O. S. 736.
Raikow, P. N. 710.
Reiser, O. 728.
Rumpf, K. 713.
Schardinger, F. 731.
Schlotterbeck, J. O. 727.
Schulze, E. 729.
Sommerfeld, P. 733.
Spiegel, L. 699.
Stiénon, P. 717.
Tordoir, R. 716.
Truchot, P. 735.
Tschirner, F. 717.
Vanderkleed, C. E. 709.
Vanino, L. 726. 736.
Vorländer, D. 696. 697. 722.
Voswinkel, H. 726.
Vuillemin, P. 732.
Vuk, M. 717.
Wacker, L. 725.
Walden, P. 699.
Watkins, H. C. 727.
Wedekind, E. 719.
Weifs, L. 703.
Weissenberg, H. 731.
Wölfl, V. 706.
Wolf, H. 695.
Zuntz, N. 731.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 10. März 1902.

12i. Z. 3284. **Schwefelsäure**, Verfahren zur Gewinnung hochkonzentrierter — aus Kammer- bzw. Gloverthurmsäure. Dr. Adolf Zauner, Brüssel. 1/4. 1901.

12k. R. 15905. **Blausäure**, Verfahren zur Herstellung von — bzw. Cyanalkalien. Dr. Louis Roeder, Wien und Dr. Heinrich Grünwald, Ober-Lsa b. Wien. 28/3. 1901.

12o. G. 16275. **o-Chlortoluol**, Verfahren zur Darstellung von —. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel. 22/11. 1901.

12q. B. 30160. **Chloramidoreskorindialkyläther**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/10. 1901.

22a. B. 29996. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten roten — aus 4-Chlor-8-nitroanilin-6-Sulfosäure und β-Naphtol. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9/9. 1901.

22d. L. 15010. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung dunkelblauer bis schwarzer schwefelhaltiger —. Dr. Richard Lauch, Uerdingen a. Rh. 24/12. 1900.

39b. Z. 3256. **Celluloidartige Massen**, Verfahren zur Herstellung —. Dr. Zühl & Eisemann, Berlin. 29/4. 1901.

Klasse: 13. März 1902.

12g. B. 28896. **Schwefelsäureanhydridprozess**, Verfahren zur Darstellung von Kontaktkörpern für den —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 23/3. 1901.

12l. B. 30458 **Ätzalkalien**, Verfahren zur Darstellung von — auf elektrolytischem Wege. André Brochet und Georges Ranson, Paris. 5/8. 1901.

12o. K. 18600. **β-Jonon**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 126959. Haarmann & Reimer, chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H., Holzminden 29/5. 1899.

12p. V. 4206. **Diacetindoxyl**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. D. Vorländer u. B. Drescher, Halle a. S. 21/3. 1901.

12q. E. 7699. **Di-o-dinitrodiphenyl**, Verfahren zur Darstellung von Reproduktionsprodukten aus Derivaten des —. Dr. W. Epstein, Frankfurt a. M. und Dr. E. Rosenthal, Berlin. 14/6. 1901.

22d. B. 29825. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von grünen —. Basler Chemische Fabrik, Basel. 12/8. 1901.

40a. B. 27190. **Sulfidische Mischerze**, Verfahren zur Entzinkung und weiteren Verarbeitung — in einem ununterbrochenen Arbeitsgange. Guido de Bechi, London. 23/6. 1900.

74b. K. 22271. **Ammoniakgase**, Vorrichtung zur Feststellung des Vorhandenseins ausströmender —. Eduard Karrer, Frankfurt a. M. 23/11. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I

gegr. 1874

Inhaber:

Patentanwalt **Dr. B. Alexander-Katz.**

R. Friedländer & Sohn in **Berlin**, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Grosses Fabrik-Etablissement

der Farbenbranche zu verkaufen.

Die im Konkurs befindlichen Farbwerke Homburg v. d. Höhe mit vier Bleiweisskammern mit einer Jahresproduktion von 500 000 kg Bleiweiss und vier Mennigöfen mit 500 000 kg Leistungsfähigkeit soll zum freihändigen Verkauf ausgeboten werden.

Gebäude und maschinelle Einrichtungen mit Gesamtareal von $4^1/_2$ Morgen sind in tadellosem Zustande und teilweise ganz neu.

Der Betrieb ist mit gutem Arbeiterstamm aufrechterhalten und treue, solvente Kundschaft vorhanden. Taxwert der Fabrik, welche sehr erweiterungsfähig ist, mit Anlagen Mark 230 000.

Nähere Auskunft erteilt Reflektanten

der Konkursverwalter

Cl. Scheyda, Rechtsanwalt,
Homburg v. d. H.

Chemiker u. Elektrochemiker,

Dr. phil., Berlin promovirt, an Berliner Universität und Polytechnikum ausgebildet, **gewandter Analytiker,** sprachenkundig, beste Referenzen und Zeugniss **sucht** unter sehr bescheidenen Ansprüchen Stellung in Fabrik od. Laboratorium, ev. zuerst ohne Gehalt. Gefl. Offerten unter **J. G. 7538** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

„Wer kann"

Sebacinsäure in grösserem Quantum fabriziren und zu welchem Preise. Off. u. **J. C. 6064** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Im Verlage von **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin** erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. 1893. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. **Nr. 12.** **19. März.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Baur, *Die Stickstoffwasserstoffkette.* (Vergl. C. **1901**. II. 457.) Bei der elektrolytischen Entw. von H, resp. N durch Elektrolyse DIVERS'scher Fl. findet an der N-Seite Abscheidung von festem Ammoniumnitrat statt, entsprechend der Thatsache, daſs an der Katode eine Verminderung, an der Anode eine Vergröſserung der Konzentration des Ammoniumnitrats stattfindet. Die Ketten zeigen zunächst eine hohe Überspannung, die im Laufe eines Tages auf 0,590 Volt bei —10° sinkt; dieser Wert bleibt auch beim Umrühren konstant. Beim Schlieſsen durch ein Dosengalvanometer sinkt der Strom sehr rasch, die Spannung beträgt etwa 0,2 Volt, steigt aber nach dreistündigem Stehen wieder auf 0,50 Volt an. Wurde die Kette durch ein Silbervoltameter geschlossen, so standen die verschwundenen Gasmengen im Verhältnis 3 : 1. — Beim Stehen zeigen die Ketten ziemliche Inkonstanz, die jedoch verbessert werden kann, wenn für möglichste Sättigung der die Stickstoffelektrode bespülenden Fl. mit N gesorgt wird. Bei höheren Temperaturen treten allerdings auch dann noch unregelmäſsige Werte auf. — Wurde Ammoniak für DIVERS'sche Fl. angewendet, so zeigten die Ketten noch erheblich raschere Abnahme der Spannung, wie der Vf. vermutet, infolge der starken Strömungen in der lebhaft verdampfenden Fl. — Die Ketten mit wss. 25% Ammoniak und $^1/_1$ n. KCl zeigten Werte zwischen 0,569 u. 0,609, die indessen ziemlich inkonstant waren. Wurden die Fll. an beiden Elektroden dauernd durch Durchleiten von Gas damit gesättigt, so zeigte sich ein deutlicher Einfluſs der Durchleitungsgeschwindigkeit in dem Sinne, daſs mit Vergröſserung derselben die Spannung anstieg. Diese Veränderlichkeit betrifft die Stickstoffelektrode, woraus zu schlieſsen ist, daſs der Stickstoff mit der Zeit passiv wird oder überhaupt elektromotorisch unwirksam ist. — Die an wss. NH_3-Lgg. vorgenommenen Messungen der Zersetzungsspannung lassen bei etwa 0,6 Volt einen Knick erkennen, wonach der Vf. die umkehrbare Bethätigung der H-N-Kette als erwiesen betrachtet. — Mit Hilfe der thermodynamischen Formeln ergiebt sich der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft zu 0,00125, so daſs bei dieser Kette die Abnahme der freien Energie die der Gesamtenergie übertrifft. — Über die Ergebnisse der Verss. über die B. von Ammoniak aus N und H ist schon früher berichtet worden. (Z. anorg. Ch. **29**. 305—25. 19/2. [5/3.] München. Kgl. Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

Carl Fredenhagen, *Zur Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten.* Es werden speziell solche Ketten behandelt, bei denen sich die Beziehungen zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen durch ein Schema:

$$Me^{+} + \oplus = Me^{++}$$

zum Ausdrucke bringen lassen. Der Vf. zeigt, daſs sich die Theorie dieser Ketten analog der der Gasketten vom Standpunkte der osmotischen Theorie entwickeln läſst. Hinsichtlich der Frage nach dem Einfluſs von Gasbeladungen auf das Zustandekommen des Potentials ergiebt sich, daſs sich durch Messung des Potentials von

Elektroden, die mit einer Lsg. nicht im Gleichgewichte sind, Entscheidung darüber herbeiführen läfst, ob das gemessene Potential von der Gasbeladung herrührt, oder ob es durch direkten Ladungsaustausch entsteht. Aus den mitgeteilten Verss. geht hervor, dafs sich auf Platinelektroden nach der Theorie von NERNST in Oxydationsmitteln Gasbeladungen im Sinne der Gleichungen:

$$Me^+ + H^+ = M^{++} + {}^1/_2H_2, \text{ resp. } 2Me^+ + {}^1/_2O_2 = 2M^{++} + \overline{\overline{O}}$$

ausbilden. — Das verschiedene Verhalten der einzelnen Oxydationsmittel, dafs Platinelektroden unmittelbar nach dem Eintauchen in einige Oxydationsmittel übereinstimmende Potentiale geben, beim Eintauchen in andere nicht, hängt mit der verschiedenen Geschwindigkeit zusammen, mit der die Ionen der verschiedenen Oxydationsmittel mit den Gasen auf den Elektroden reagieren. Durch besondere Versuche liefs sich zeigen, dafs sowohl die Oxydation von Ferroion durch Luftsauerstoff, wie die Reduktion von Ferriion durch Wasserstoff bei Zusatz von BREDIG'scher Platinflüssigkeit beschleunigt wird, wie auch die Umsetzung zwischen Permanganatlösung und Wasserstoff. — Aus den mitgeteilten Ergebnissen geht hervor, dafs in einigen Fällen das gemessene Potential von den gerade vorhandenen Gasbeladungen und nicht von einem Ladungsaustausch zwischen den Ionen des Oxydationsmittels und der Platinelektrode herrührt. Vermutlich erfolgt daher auch in anderen Fällen die Potentialbildung allein durch die Ausbildung der Gasbeladung. — Die Polarisation der Elektroden bewirkt Umsetzungen im Sinne obiger Gleichungen. Die Polarisierbarkeit hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der diese Umsetzungen erfolgen. — Die Gröfse der Gasbeladungen ist nach den Forderungen der Theorie von der Konzentration des H^+-Ions in der Lsg. abhängig, das Potential des betreffenden Oxydationsmittels ist — wenn Gleichgewicht vorhanden ist — davon unabhängig. — Das auf die Wirkung von gasförmigem Wasserstoff oder Sauerstoff als Einheit bezogene Reduktions-, bezw. Oxydationspotential eines Oxydationsmittels ist von der Konzentration des H^+-Ions in der Lsg. abhängig. Das auf Grund dieser Thatsache bei meſsbaren Konzentrationen mögliche Gleichgewicht zwischen Sauerstoff von Atmosphärendruck und einer alkalischen Eisencyankaliumlsg. wurde experimentell ermittelt. — Die Potentialmessungen von Eisencyankaliumlsgg. in wss. Lsgg. von verschiedenem Säure- oder Alkalititer ergaben Abweichungen von den nach der PETERS'schen Formel (Z. physik. Ch. **26**. 193; C. **98**. II. 321) berechneten, die sich nicht durch Rkk. zwischen den Ionen des Oxydationsmittels u. den Ionen der Säure- oder Alkalilsgg. erklären lassen. Auf Abweichungen gleicher Art wurde bei den Daten von PETERS hingewiesen und im Anschluſs hieran, auf Abweichungen, die bei den Potentialen von Gaselektroden nach SMALE (Z. physik. Ch. **14**. 577) auftreten. Der Vf. hält es für möglich, dafs beide Erscheinungen einen gemeinsamen Grund haben. In dem Abschnitt über Lösungs-, bezw. Umwandlungsdruck und Existenzbedingungen für Ionen in wss. Lsg. weist der Vf. darauf hin, dafs die Ansichten über die verschiedenen Wertigkeitsstufen der einzelnen Elemente durch die Beschränkung der Existenz in wässerigen Lösungen bedingt sind. Zu Ionen von bisher unbekannter Wertigkeitsstufe wird man vermutlich bei Anwendung anderer als wss. Lösungs-, resp. Ionisierungsmittel gelangen. Im folgenden Kapitel erörtert der Vf. die Bedingungen, unter denen die PETERS'sche Formel nicht anwendbar ist, u. kommt zu dem Ergebnis, dafs dies der Fall ist, wenn an der Umsetzung elektromotorisch unwirksame Ionen beteiligt sind. Als elektromotorisch unwirksam werden alle die Ionen bezeichnet, von denen weder eine niedere noch eine höhere Oxydationsstufe in der gegebenen Lsg. in meſsbarer Menge beständig ist oder alle Ionen, die in der gegebenen Lsg. weder durch Wasserstoff von Atmosphärendruck in meſsbarer Menge reduziert, noch durch Sauerstoff von Atmosphärendruck meſsbar oxydiert werden. Damit stehen die Messungen von PETERS an Chrom- und Mangansalzlsgg.

im Einklange. Der Vf. teilt im Anschluſs an diese noch Potentialmessungen von Cupro- und Cuprichloridgemengen, resp. Stanno- und Stannichloridgemengen mit. Für alkalische Permanganat- und Manganatgemische erwies sich die Formel von PETERS ebenfalls als gültig. In saurer Lsg. muſs die Prüfung unterbleiben, wegen der mit Abscheidung von Mangansuperoxyd verbundenen Nebenrk. Die Potentialmessungen an Sulfat- u. Persulfatlsgg. ergaben das erwartete Resultat, daſs das Sulfation elektromotorisch unwirksam ist. Die Potentiale von sauren Persulfatlsgg. sind veränderlich und ziemlich unbestimmt. Das höchste beobachtete Potential in einer gesättigten Lsg. von Kaliumpersulfat in $^1/_2$ n. H_2SO_4 ist —1,5 Volt. Ebenso tritt ein sehr ausgesprochener Einfluſs der Konzentration des H^+-Ions hervor. — Schlieſslich wendet sich der Vf. zu dem von HABER (Z. f. Elektrochemie **7**. 442; C. **1901**. I. 495) angegebenen elektromotorischen Verhalten des Wasserstoffperoxyds. Wird H_2O_2 als Übersäure des W. betrachtet, so ergiebt sich seine Bethätigung als Oxydationsmittel durch Aufnahme negativer Ladungen [z. B. $(\bar{O}—\bar{O}) + 2Fe^{++} = 2Fe^{+++} + 2\bar{O}$] und die Bethätigung als Reduktionsmittel durch Abgabe negativer Ladungen [z. B. $(\bar{O}—\bar{O}) + 2\bar{\bar{F}}e(\bar{\bar{C}}N)_6 = 2\bar{\bar{F}}e(\bar{\bar{C}}N)_6 + O_2$] unter Übergang in Sauerstoff. Der Einfluſs der Konzentration des H^+-Ions tritt sehr ausgesprochen in die Erscheinung. Mit Bezug auf die Deutung der Thatsache, daſs Wasserstoffperoxyd ein niedrigeres Potential als Sauerstoff hat, und daſs das Potential mit abnehmender Konzentration steigt, muſs auf die Abhandlung verwiesen werden. (Z. anorg. Ch. **29**. 396—458. 19/2. Göttingen. Inst. f. physik. Chem. und Elektrochemie.) BÖTTGER.

P. Curie, *Leitfähigkeit flüssiger Dielektrika unter dem Einfluſs der Radiumstrahlen und der Röntgenstrahlen.* Das Radiumpräparat befand sich in einem zugeschmolzenem Glasrohr, das von einem als Elektrode dienenden Metallrohr umgeben war, so daſs die Strahlen durch das Glas und die Metallwand hindurch in die zu untersuchende Fl. drangen. Die Röntgenstrahlen traten durch eine Kupferwand in die Fl. ein. Beide Strahlen bewirken bei allen Dielektricis eine Vermehrung der Leitfähigkeit; gut meſsbar wird sie aber nur, wenn die Eigenleitfähigkeit sehr klein ist. Bei Spannungen bis 450 Volt ist der Strom der Spannung nahezu proportional. Bei gröſseren Spannungen wächst der Strom weit langsamer. Die spezifische Leitfähigkeit, die durch die Radiumstrahlen hervorgerufen wird, beträgt in reziproken Ohms:

CS_2	PAe.	Amylen	CCl_4	Bzl.	flüssige Luft	Vaselinöl
$20 \cdot 10^{-14}$	$15 \cdot 10^{-14}$	$14 \cdot 10^{-14}$	$8 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-14}$	$1{,}3 \cdot 10^{-14}$	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$.

Die Leitfähigkeit nimmt von +10 bis —17° nur um 10% ab. Die Abnahme wird nicht durch eine Abnahme der Strahlung bei fallender Temperatur bedingt; diese ist bei der Temperatur der flüssigen Luft dieselbe wie bei gewöhnlicher Temperatur. Für Röntgenstrahlen gilt dasselbe wie für Radiumstrahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 420—23. [17/2.*].) BODLÄNDER.

Hans Wolf, *Zur Kenntnis der Leitfähigkeit von Lösungen gemischter Elektrolyte.* Es läſst sich in einzelnen Fällen entscheiden, welcher Art der Einfluſs ist, den der Zusatz eines fremden Stoffes auf die Leitfähigkeit einer Salzlsg. ausübt. Es kann dieser Einfluſs herrühren von der Veränderung der Ionenbeweglichkeit, von der Veränderung der Dissociation oder von chemischen Umsetzungen. Untersucht wurden Lsgg. in W. von Chlorkalium und A., Chlorkalium und Essigsäure, Chlorkalium u. Monochloressigsäure, Bromnatrium und Essigsäure, Zinksulfat und A., Zinksulfat u. Essigsäure, Zinksulfat und Weinsäure, Natriumvalerat und Essigsäure, Bromnatrium und Weinsäure. (Z. f. Elektrochemie **8**. 117—19. 20/2. Breslau. Physikalisch-chem. Abt. des Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

J. M. Eder, *System der Sensitometrie photographischer Platten. III. Abhandlung.* (Vgl. Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **109**. 1103; C. **1901**. I. 720.) Es können Lichtfilter zur ersten Orientierung über die relative Farbenempfindlichkeit orthochromatischer Platten, resp. über die erforderliche Belichtungszeit mit Vorteil benutzt werden. Der Vf. untersuchte das Absorptionsspektrum von zwei als Farbenfilter benutzbaren Lagg., nämlich von Kupferoxydammoniak (20 g krystallisierter Kupfervitriol unter Zusatz von Ammoniak gelöst und auf 1 l verdünnt) und von 40 g Kaliummonochromat in 1 l. Zu berücksichtigen ist bei den Angaben der Empfindlichkeit, daſs das Verhältnis der Empfindlichkeiten einer Platte gegen zwei Farben sich verschiebt, wenn man statt mit der Amylacetatlampe mit Tageslicht oder Bogenlicht arbeitet. Der Vf. bestimmte ferner aufs neue die Empfindlichkeitsmaxima für Bromsilbergelatine, Jodsilberkollodion und Chlorsilbergelatine. Es wurde auch die Wirkung eines bestimmten Farbstoffs (Eosin, Erythrosin, Rose bengal) auf die Sensibilisierung verschiedener photographischer Schichten untersucht. Endlich wurde die chemische Helligkeit der Wallrathkerze und der Amylacetatlampe gegen Bromsilbergelatine verglichen. (Stsber. Akad. Wiss. Wien **110**. IIa. 1103—24. [11/7.* 1901.] Wien. Photochem. Lab. der graph. Lehr- und Vers.-Anst.) BODLÄNDER.

Hermann Itzig, *Über die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat.* Die Einwände, welche KLASON u. KÖHLER (S. 111) gegen die strenge Gültigkeit der ROSENHEIM-ITZIG'schen Regel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 707; C. **1900**. I. 802), sowie gegen die Genauigkeit der Beobachtungen des Vf.'s über den Einfluſs von NH_4-Paramolybdat auf die spez. Drehung des Natriumbitartrats (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1372; C. **1901**. II. 192) geltend gemacht haben, veranlaſsten ITZIG zu einer Nachprüfung seiner früheren Versuche. Hierbei wurde unter Anwendung von selbst bereitetem, chemisch reinem NH_4-Paramolybdat das Maximum ($[\alpha]_D^{15} = +579{,}2°$) in der That etwas höher als früher, und in annähernder Übereinstimmung mit den Werten von KLASON u. KÖHLER gefunden. Der Vf. bestreitet jedoch, daſs die recht nahe zusammenliegenden Zahlen eine Entscheidung zwischen der DELAFONTAINE'schen und der KLASON'schen Formel des NH_4-Paramolybdats zuließen; andererseits giebt er zu, daſs die ROSENHEIM-ITZIG'sche Regel nur für konz. Lagg. streng gültig ist. — Die Frage nach der Konstitution der Molybdän- und Wolframtartrate soll durch gleichzeitige Bestimmung der spez. Drehung und der elektrolytischen Leitfähigkeit der Lagg. bei steigender Verdünnung der definitiven Entscheidung näher gebracht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 690—92. 22/2. [22/1.] Chem. Lab. d. Akad. Münster i. W.) STELZNER.

G. Oddo, *Bestimmung des Molekulargewichts mit der ebullioskopischen Methode in flüchtigen Substanzen. Verhalten einiger anorganischer Chloranhydride. IV. Mitteilung.* (Schluſs von S. 617.) (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 130 bis 137. — C. **1901**. II. 1194.) ROTH.

W. Marckwald, *Radium.* Bei fraktionierter Krystallisation von radiumhaltigem Bariumchlorid geht das Radium in die ersten Krystallanschüsse u. kann auf diesem Wege angereichert werden. (Chem. News **84**. 190. 18/10. 1901.) BODLÄNDER.

D. Vorländer, *Kohlenstoffdoppelbindung und Carbonyl.* Daſs Kohlenstoffdoppelbindungen sich oft verhalten wie Carbonyl in Aldehyden und Ketonen, ist durch ältere und neuere Verss. festgestellt. Dennoch reagieren vielfach, besonders bei Additionsvorgängen, Kohlenstoffdoppelbindung u. Carbonyl verschieden. So addiert Carbonyl meist sehr leicht NH_3, NH_2OH, HCN, Malon-, Acetessigester u. a., während die Kohlenstoffdoppelbindung, z. B. im Äthylen, Vinylbromid, Stilben, mit denselben Substanzen nicht leicht reagiert; dagegen liefert die Doppelbindung be-

ständige Additionsprodd. mit Halogen, Halogenwasserstoff, HClO, NOCl u. dergl., nicht aber das Carbonyl.

Eine auffallende Erscheinung zeigt sich jedoch, wenn Doppelbindung u. Carbonyl in einer Verb. vereint sind; NH_3, NH_2OH, Malonester etc. werden dann, wie z. B. in α-ungesättigten Verbb. (Säureestern und Ketonen) mit der Gruppe C:C·C:O von der Kohlenstoffdoppelbindung aufgenommen, ja, letztere kann sogar in den α-ungesättigten Verbb. reaktionsfähiger sein, als das Carbonyl. Diese Eigenschaft der α-ungesättigten Ester und Ketone ist in befriedigender Weise aus den üblichen Formeln abzuleiten, wenn man das Verhalten anderer carbonylhaltiger Verbb. berücksichtigt u. die Kombinationen C:C·C:O, H·C·C:O, H·O·C:O u. Cl·C:O miteinander vergleicht. Aus diesem Vergleich der verschiedenen CO-haltigen Gruppen, dessen Durchführung im Original nachzusehen ist, folgert Vf., daſs diejenigen Eigenschaften des Carbonyls, welche das Chlor in Säurechloriden und den Wasserstoff in Carbonsäuren oder Ketomethanderivaten reaktionsfähig machen, auch das Additionsvermögen der Kohlenstoffdoppelbindung in α-ungesättigten Verbb. hervorrufen. Bezüglich der Formulierung hält Vf. die ältere Auffassung der Additionsrkk. α-ungesättigter Ester und Ketone für die bessere (vgl. dazu Thiele, Liebig's Ann. **306**. 106; C. **99**. II. 40), ohne damit die Bedeutung der Theorie der Partialvalenzen, die Addition an den Enden des Systems C:C·C:O verlangt, zu verkennen.

Die sogen. negative Wirkung des Carbonyls. Über diesen und den folgenden, gemeinsam mit **P. Herrmann** bearbeiteten experimentellen Teil der Abhandlung ist bereits C. **99**. I. 729 u. 730 referiert worden. Ergänzend nachzutragen ist, daſs als carbonylfreie ungesättigte Verbb. auch *Diphenylbutadien*, *Pyrrol* und *N-Phenylpyrrol* mit Natriummalonester nicht reagieren. (Liebig's Ann. **320**. 66—98. 13/2. Halle a/S. Chem. Lab. der Univ.) Helle.

D. Vorländer, *Über die Natur der Radikale.* Positive und negative Radikale. Die Beurteilung der chemischen Elemente nach ihrem negativen u. positiven Charakter ist uns im Laufe der Zeit unentbehrlich geworden. Man hat sie aber auch auf gewisse Gruppen von Elementen, welche die Rolle eines einzelnen Elementes übernehmen und sich von einer Verb. in die andere unverändert übertragen lassen, ausgedehnt u. benutzt nun diese Anschauungen über die Natur der Radikale zur Erklärung chemischer Rkk. Besonders zahlreich sind die Beziehungen, welche man mit Hilfe der Leitfähigkeitsbestimmungen aufgefunden zu haben glaubte. Aber gerade auf diesem Gebiete offenbarte sich zuerst die Unzulänglichkeit der Lehre von den positiven u. negativen Gruppen, u. zur Zeit darf man sagen, daſs eine allgemein gültige Beziehung zwischen der Natur der Radikale und dem elektrischen Leitvermögen von Basen und SS. nicht besteht. Auch bei Berücksichtigung des chemischen Verhaltens ergeben sich keine Beweise dafür, daſs gewisse Radikale eine einseitig positive, andere eine einseitig negative Wirkung ausüben. Positive u. negative Natur wechseln bei einem und demselben Radikal je nach dem individuellen Charakter der Verbb., man kann deshalb mit diesem Ausdruck weder eine Erklärung für das Verhalten der Verbb., noch eine zutreffende Beschreibung eines chemischen Vorganges geben. Dagegen bietet die Berücksichtigung der Natur der Elemente, aus welchen die Gruppen zusammengesetzt sind, bei der Aufklärung chemischer Vorgänge, wie Vf. an verschiedenen Beispielen zeigt, groſse Vorteile.

Gesättigte und ungesättigte Radikale. Während bei der Beurteilung der negativen und positiven Eigenschaften der Elemente Unsicherheiten unvermeidlich sind, lassen sich die Verhältnisse, welche beim Gesättigt-, resp. Ungesättigtsein bestehen, mit gröſserer Bestimmtheit definieren. Unabhängig von jeder Theorie ergiebt sich zunächst der gesättigte oder ungesättigte Charakter der chemischen Verbb. aus

ihrem Verhalten. Diese Verhältnisse zwischen gesättigten und ungesättigten Verbb. werden noch keineswegs in ihrer ganzen Bedeutung, die sie für die Erklärung der chemischen Reaktionsfähigkeit haben, anerkannt. Bei dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse fehlt noch die Grundlage für eine Theorie, welche alle Arten der ungesättigten Radikale mit freien Valenzen, mehrfachen Bindungen oder Ringen umfassen müßte.

Die größte Schwierigkeit erwächst aus der Bezeichnung der ungesättigten Radikale als negativer, eine Bezeichnung, die, obwohl allgemein üblich, nicht zutrifft. Man kann alle ungesättigten Verbb. einheitlich auffassen, wenn man die sogen. negative Natur der ungesättigten Radikale aus dem Sprachgebrauch entfernt u. die Begriffe gesättigt u. ungesättigt nicht mehr mit positiv u. negativ gleichstellt. Die Radikale haben eine Doppelnatur, die einerseits der negativen und positiven Natur der Elemente, andererseits dem gesättigten und ungesättigten Zustande entspricht. Die reaktionserleichternde u. auflockernde Wirkung der ungesättigten Radikale, die neben den negativen und positiven Äußerungen der Elemente zur Geltung kommt, kann man als reaktive Wirkung (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1633) bezeichnen. (Liebig's Ann. **320**. 99—121. 13/2. Halle a/S. Chem. Lab. der Univ.) Heller.

J. Elster u. **H. Geitel**, *Untersuchungen über die durch die atmosphärische Luft induzierte Radioaktivität.* Man kann den Vorgang der Elektrizitätszerstreuung darauf zurückführen, daß die in der Luft enhaltenen Ionen des einen Vorzeichens durch die entgegengesetzte Ladung des Konduktors angezogen werden. Es erschien möglich, daß ähnlich wie bei der Elektrolyse die Existenz der an den Konduktor aus der Luft angezogenen Ionen sich müßte direkt nachweisen lassen. Der Umstand, daß die Zerstreuung der Elektrizität um so größer ist, je freier die Luft von Staub oder Nebel ist, zwang zu der Annahme, daß die Luft Ionen enthält. Die photoelektrischen Erscheinungen lassen es zunächst möglich erscheinen, daß die Ionisierung der Luft durch die Sonnenstrahlen verursacht sei. Verss. mit abgeschlossenen Luftmengen ergaben aber, daß die Ionisierung der Luft von keiner äußeren erkennbaren Quelle herrührt, sondern wahrscheinlich eine ursprüngliche Fähigkeit der Luft ist. Die Erscheinungen, die die Luft bietet, erinnern an die durch Radium, Thorium und andere Körper induzierte Radioaktivität. Bei der weiten Verbreitung des Auerlichtes und der Beschäftigung der Autoren mit radioaktiven Stoffen schien es möglich, daß die von ihnen beobachteten Erscheinungen durch kleine Mengen radioaktiver Substanzen hervorgerufen seien. Verss. in der Baumannshöhle im Harz und in den Kellern der Wolfenbütteler Bibliothek, in der kein Gas gebrannt wird, ließen diese Annahme ausgeschlossen erscheinen. Die Leitfähigkeit großer Massen abgeschlossener Luft nimmt in Abwesenheit jeder radioaktiven Substanz von selbst zu.

Um die Analogie zwischen den Eigenschaften der natürlichen und der durch Becquerelstrahlen ionisierten Luft deutlicher zu erkennen, benutzten die Vff. eine Beobachtung von Rutherford (Philos. Mag. **49**. 1. 161; C. **1900**. I. 388. 706). Man kann die durch Radium- oder Thoriumpräparate induzierte Radioaktivität erheblich verstärken, wenn man den zu induzierenden Körper auf negativem Potential erhält, während die durch die Präparate aktivierte Luft über ihn hinwegstreicht. Die Vff. suchten, auf gleiche Weise die Ionen der atmosphärischen Luft zu kondensieren, indem sie der Luft einen negativ geladenen Draht aussetzten. Es gelang in der That, in staub- und rauchfreier Luft schon nach 4 Stunden auf einem durch ein Induktorium mit Leydener Flasche stark geladenem Draht von 20 Meter Länge eine Aktivität zu erzeugen, die der eines Stückes Pechblende von einigen qcm Oberfläche in bezug auf die Zerstreuung gleich war. Es gelingt sogar, die aktive Substanz, die der Draht aus der Luft aufnimmt, mittels eines trockenen oder mit Ammoniak befeuchteten Lederlappens abzuwischen, und sie auf dem Leder so zu konzen-

trieren, dafs man mittels desselben bei sehr langer Exposition durch ein Aluminiumblech von 0,1 mm Dicke einen photographischen Eindruck auf einer Schleufsnerplatte hervorrufen kann. Der Draht kann aus Platin, Blei, Kupfer, Aluminium oder Magnesium bestehen, u. selbst schlechte Leiter, wie Darmsaite, Papier, frisches Laub, nehmen die radioaktive Substanz aus der Luft auf. Die aktive Substanz wird aus der Luft um so leichter aufgenommen, je besser diese leitet, also ebensowohl aus der Luft der Bergspitzen wie aus der Luft gut abgeschlossener Räume, z. B. der Keller der Wolfenbütteler Bibliothek. Man kann annehmen, dafs eine radioaktive Substanz überall in der Luft vorhanden ist, oder dafs sich eine solche an dem Leiter bildet, in dem die positiven Ionen der Luft sich mit den negativen Elektronen des geladenen Leiters zu einer unbeständigen Verb. vereinigen, die sich zersetzt, indem sie Becquerelstrahlen, d. h. negative Elektronen abgiebt. Es ist bisher nicht gelungen, die Existenz einer Verbindung der negativen Ionen der Luft mit den positiven Elektronen eines geladenen Leiters nachzuweisen. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **13**. 113—28. 15/2.)
BODLÄNDER.

L. Spiegel, *Über Neutralaffinitäten.* Das Verhalten der Verbb. des vierwertigen Sauerstoffs und des fünfwertigen Stickstoffs, dafs die zwei letzten Valenzen durch je ein positives und negatives Radikal gesättigt werden, erinnert an die Doppelsalze und an die komplexen Verbb. Es liegt daher nahe, die Oxoniumsalze u. die komplexen Verbb. als wesenseinheitlich anzusehen. Da sie sich nicht wie ungesättigte Verbb. bethätigen, sollen sie als elektrisch geladene Radikale betrachtet werden. Sie unterscheiden sich von den Ionen, in denen „aktive" Valenzen durch aktive Elektronen gesättigt sind, die also auch die elektrischen Eigenschaften der Ionen zeigen, dadurch, dafs die Radikale, in denen die Neutralvalenzen paarweise durch entgegengesetzte Elektronen gesättigt sind, elektrisch indifferent sind. Wasser ist demnach $\oplus H_2O\ominus$ u. Ammoniak $\oplus NH_3\ominus$. Durch Rk. des Ammoniaks mit einem positiven Ion unter Abgabe des negativen Elektrons entsteht das basische Ion $\oplus NH_3H$; entsprechend ist auch die Existenz des Ions $yNH_4\ominus$ denkbar. Mit diesen Vorstellungen bringt der Vf. das Ionisierungsvermögen von H_2O und NH_3, ihre Additionsfähigkeit an Metallatome, ohne deren Ladungen zu ändern, z. B. $Ca(NH_3)_2\oplus\oplus$ in Zusammenhang. — Die B. des Ions $PtCl_6''$ wird durch die Annahme verständlich, dafs das vierwertige Platinatom zwei Paare Neutralvalenzen trägt, von denen durch den Eintritt von zwei Chlor die positiven Elektronen ausgetauscht werden. — Die Koordinationszahl von WERNER bedeutet in diesem Sinne die Summe von aktiven Affinitäten und von Neutralaffinitätenpaaren. Der Valenzwechsel bei Metallen kann demnach als Entziehung, resp. Anlagerung eines negativen Elektrons beim Übergang in eine höhere, resp. niedrigere Oxydationsstufe angesehen werden. Durch experimentelle Prüfung dieser Ansichten hofft Vf., die Auffassung der angedeuteten Verbb., namentlich auch die Verhältnisse bei mehrfachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen aufklären zu können. Das Verhalten „konjugierter" Doppelbindungen bei der Reduktion ist mit der Annahme, dafs bei der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ein Paar Neutralaffinitäten verteilt ist, ebenso bequem zu erklären wie mit der Annahme von Partialvalenzen. (Z. anorg. Ch. **29**. 365—70. 19/2. Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
BÖTTGER.

P. Walden, *Über anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel.* Der Vf. trägt zu seiner früheren Abhandlung (Z. anorg. Ch. **25**. 371; C. **1900**. II. 1053) einige Angaben anderer Autoren über die Eigenleitfähigkeit von mehreren der dort genannten Stoffe nach und weist besonders darauf hin, dafs die Beobachtungen von ODDO über das Verhalten von Phosphoroxychlorid als Ionisierungsmittel später und ohne die Berücksichtigung der Ergebnisse des Vf.'s veröffentlicht worden sind. I. Arsentribromid als Lösungsmittel. Das gereinigte $AsBr_3$ bildet eine strahlige, beim

ihrem Verhalten. Diese Verhältnisse zwischen gesät[illegible] werden noch keineswegs in ihrer ganzen Bedeu[illegible] chemischen Reaktionsfähigkeit haben, anerka[illegible] Kenntnisse fehlt noch die Grundlage [illegible] ungesättigten Radikale mit freien V[illegible] umfassen müßte.

Die größte Schwierigkeit [illegible] kale als negativer, eine [illegible] Man kann alle ungesä[illegible] negative Natur der [illegible] Begriffe gesättigt [illegible] Radikale haben [illegible] der Elemente [illegible] Die reaktio[illegible] neben de[illegible] kann [illegible] (Lur[illegible]

der Luft ziemlich beständig darin sind: KBr, $N(CH_3)_4Br$, $CoBr_2$, CoJ_2, MnJ_2, CdJ_2, RbJ, $SnBr_4$, SnJ_4, organ. Kohlenwasserstoffe, $1{,}53 \times 10^{-6}$. Die molekulare Gefrierermittelt; der mittlere Wert für die verung der Molekulargröße einiger in $AsBr_3$ und zwar scheint die Molekulargröße von $SbCl_3$ so groß als die der Formel entsprechende zu ciation dieser Stoffe ist für das Phänomen belanglos. große Konstante E, was entweder mit dem Zerfall: einer Rk. mit dem Lösungsmittel zusammenhängt. Für Die Messung des Leitvermögens ergab, daß Lsgg. von SbJ_3 die von $FeCl_3$ ein etwas größeres Leitvermögen besitzen. dadurch bewirkte Veränderung von E in keinem Verhält- — Eine Lsg. von $N(C_2H_5)_4J$ zeigt nach dem Leitvermögen eine sation; doch leitet eine Lösung in $AsCl_3$ erheblich besser. — Der Arbeit ist zur Ermittelung des konstitutiven Einflusses auf das eines Stoffes ausgeführt worden. Da SO_2 und SO_2Cl_2 ausgevermögen besitzen, ist die Frage von großem Interesse, welchen Ersatz von Cl durch OH, resp. OCH_3 auf diese Eigenschaft hat. Zu wurde die Leitfähigkeit von Lösungen in diesen Stoffen bei 25° unter-

*II. Chlor*schwefelsäure als Lösungsmittel. Die mehrfach destillierte S. hat Kp_{21-22}. 78°, D^{25}. 1,7875; die spezifische Leitfähigkeit λ ist 0,172, resp. 0,160 $\times$ 10^{-6}. Salze l. sich darin ziemlich leicht unter besonderer Färbung auf. Eine Lsg. von *KBr* in $SO_2OH \cdot Cl$ zeigt eine deutliche Vergrößerung der Leitfähigkeit. Die molekulare Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung ab. Die Bestimmungen sind wegen der ziemlich großen Eigenleitfähigkeit und wegen chemischer, mit Farbenveränderung verbundener Wechselwirkung erschwert.

III. Schwefelsäure als Lösungsmittel. Die reine S. wurde durch Sättigen der im Vakuum destillierten (92%) S. mit der berechneten Menge SO_3 bis zum Gehalte von 100—100,2% H_2SO_4 erhalten. Wegen der großen Eigenleitfähigkeit der Säure 7,6—10,06 $\times$ 10^{-2} (wie $^1/_{10}$ n. KCl-Lsg.) sind die Messungen an Elektrolyten ziemlich erschwert. Für v = 32 ergaben sich folgende Werte: NaBr 203,20, NaCl 197,44, $C_2H_3O_2Na$ 187,20, $^1/_2Na_2SO_4$ 61,44, $^1/_4Na_4P_2O_7$ 78,72, $^1/_2SrSO_4$ 89,3, $CCl_3 \cdot CO_2H$ 86,7. Für verdünnte Lsgg. ist die molekulare Leitfähigkeit kleiner als für konz. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß das Ionisierungsvermögen von H_2SO_4 sehr erheblich ist, und daß es sich nicht allein auf Salze, sondern auch auf SS. erstreckt. Hinsichtlich der Erörterung der Umstände, die die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung bedingen können, wird auf die Abhandlung verwiesen. Die untersuchten Elektrolyte zeigen in H_2SO_4 eine größere Leitfähigkeit als in wss. Lsg. oder in SO_2, SO_2Cl_2 und $SO_2 \cdot OH \cdot Cl$.

IV. Schwefelsäuredimethylester als Lösungsmittel. Der durch mehrfache Dest. über P_2O_5 gereinigte Ester hat Kp_{18}. 85°, λ = 2,9 $\times$ 10^{-6}. Die Unters. der Leitfähigkeit von Lsgg. von $N(C_2H_5)_4J$, CoJ_2, $CBr_3 \cdot CO_2H$ läßt ein deutliches Ionisierungsvermögen erkennen. Dem Ester kommt eine größere Ionisierungstendenz zu als dem Sulfurylchlorid. — Die mitgeteilten Ergebnisse führen somit zu dem Schlusse, daß der SO_2-Gruppe (resp. der SO-Gruppe beim Thionylchlorid) die Tendenz zur Ionisierung zukommt. Durch Hydroxyl wird die Ionisierungskraft gesteigert, gleichzeitig wächst die Autoionisation. — Dementsprechend sind auch die Phosphorsäuren und die sauren und neutralen Ester gute Ionisierungsmittel, da $POCl_3$ ein

lches ist. Vermutlich sind auch die entsprechenden Verbb. wie $AsCl_3$, $AsBr_3$, so- $SbCl_3$, welche OH, resp. OCH_3 für Cl enthalten, Ionisatoren.

In einer Tabelle sind die Dielektrizitätskonstanten, die Associationsfaktoren und Verdampfungswärmen aller ionisierenden und nicht ionisierenden Lösungsmittel zusammengestellt. Bei der Prüfung hinsichtlich des Zusammenhanges dieser Eigenschaften mit dem Ionisierungsvermögen gelangt Vf. zu dem Schlusse, daſs nicht ein- ein qualitativer Parallelismus für beide Erscheinungsgebiete besteht, der Vergleich des Ionisierungsvermögens mit dem Vorhandensein ungesättigter Valenzen, resp. mit der Eigenschaft, Additionsprodd. zu bilden, läſst erkennen: 1. daſs Solvenzien mit ungesättigten Valenzen (Atomen) und mit ausgesprochener Tendenz zu Additionen sowohl ein sehr groſses, als kein meſsbares Ionisierungsvermögen besitzen können; 2. daſs Lösungsmittel, die nach der Valenzlehre als gesättigt angesehen werden können, trotzdem gute Dissociatoren sind; 3. daſs Lösungsmittel, die nach der Valenzlehre als gesättigt bezeichnet werden, trotzdem oft ein sehr ausgesprochenes Bestreben zu Additionsverbb. aufweisen. (Z. anorg. Ch. **29**. 371—95. 19/2. [31/1.] Riga. Polytechnikum.) BÖTTGER.

K. Drucker, *Zur Frage der Auflösungsgeschwindigkeit.* Antwort an die Herren BRUNER und TOLLOCZKO (Z. anorg. Ch. **28**. 314; C. **1901**. II. 1290). Vf. weist darauf hin, daſs, wenn der Einwand hinsichtlich des Einflusses suspendierter Teilchen auf die früheren Ergebnisse des Vf.'s richtig ist, die Konstanten einen Gang erkennen lassen müſsten, da die Menge der Teilchen vermutlich mit der Zeit zunimmt. Dies ist weder bei den Versa. des Vf.'s, noch bei denen von BRUNER und TOLLOCZKO der Fall. Ferner lieſse auch die Oberflächenvergröſserung eine Erhöhung der Konstanten erwarten. Die Konstanz der $K \cdot v$-Werte (Z. physik. Ch. **36**. 693; C. **1901**. I. 1080) wird durch den obigen Einwand nicht erklärt. Der Vf. hält seine Auffassung für die richtige, insbesondere auch die aus der Annahme einer Grenzschicht von endlicher Dicke abgeleitete Folgerung über den Einfluſs der Rührgeschwindigkeit auf den Übertritt des gelösten Stoffes aus der Grenze in das der Konvektion unterliegende Auſsenvolum. Auf diese Schicht darf die bekannte Diffusionsgleichung angewendet werden und es ergiebt sich dann, daſs die Konzentrationszunahme vom Volum abhängen und diesem umgekehrt proportional sein muſs. Die Auffassung von BRUNER u. TOLLOCZKO führt dagegen zu der Annahme, daſs die durch die Schicht beförderte Stoffmenge dx im gleichen Verhältnis mit v sich ändert. Ein Vergleich der Diffusions- und der Auflösungsgleichung $dC = K \cdot (C_s - C) \cdot dt$ läſst die früher schon abgeleitete Beziehung $x = K \cdot s \cdot v$, resp. $K \cdot v =$ konst. erkennen. Der Vf. hält die Nachprüfung der Ergebnisse von BRUNER und TOLLOCZKO für geboten, und beabsichtigt, seine Resultate, welche eine Abweichung von der NOYES-WHITNEY'schen Formel ergeben haben, infolge experimenteller Bedenken nachzuprüfen. (Z. anorg. Ch. **29**. 459—63. 19/2. 1902. [Dezember 1901.] Göttingen.) BÖTTGER.

James Locke, *Elektroaffinität als Basis für die Systematisierung anorganischer Verbindungen.* Vor einiger Zeit haben ABEGG und BODLÄNDER (Z. anorg. Ch. **20**. 453; C. **99**. II. 84) versucht, gewisse Eigenschaften anorganischer Verbb., und zwar besonders Löslichkeit und Neigung zur B. komplexer Salze, auf die Elektroaffinität der Ionen zurückzuführen u. hierauf eine neue Systematik der anorganischen Verbb. zu gründen. Gegen diese Theorie wendet sich der Vf. An der Hand einer Anzahl von Beispielen sucht er nachzuweisen, daſs die meisten in Betracht kommenden experimentellen Thatsachen mit ihr nicht im Einklang stehen, vielmehr direkt den von ABEGG u. BODLÄNDER aufgestellten Regeln widersprechen. Betreffs der Einzelheiten muſs auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Amer. Chem. J. **27**. 105—17. 21/2. 1902. [Dezember 1901.] New-Haven. Sheffield Laboratory of Yale University.) FAHRENHORST.

Anorganische Chemie.

James Dewar, *Die spezifischen Volume von Sauerstoff- und Stickstoffdampf bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs.* Es wurde ein durch einen Glashahn verschliefsbarer Kolben von etwa 300 ccm aus starkem Glase bei dem Kp. des Sauerstoffs unter Atmosphärendruck mit Sauerstoff gefüllt und nach Verschluſs des Hahnes bei gewöhnlicher Temperatur gewogen. Unter Berücksichtigung aller Korrekturen ergab sich als Gewicht von 1 l Sauerstoffdampf bei 90,5° absoluter Temperatur u. 760 mm zu 4,428 g und das spezifische Volum zu 225,82 ccm. Diese Werte sind um 2,46% gröſser, resp. kleiner als dem GAY-LUSSAC'schen Gesetze entspricht. Bei Verminderung des Druckes bei 90,5° absoluter Temperatur auf den 2,69. Teil sinkt die Dichte des Sauerstoffs auf den 2,765. Teil. Die Dichte des Stickstoffs sinkt auf den 3,088. Teil, wenn die Temperatur von 273° absolut auf 90,5 absolut, also auf den 3,017. Teil sinkt. (Royal Soc. [30/1.*]; Chem. News **85**. 73—75. 14/2.) BODLÄNDER.

Arthur B. Lamb, *Die Umwandlung der Orthoperjodsäure in normale Perjodsäure.* Nach BENGIESSER geht Perjodsäure, H_5JO_6, bei 160° in ihr Anhydrid über, welches bis 190° unzers. bleibt, während RAMMELSBERG fand, daſs zwischen 130 u. 136° Zers. in Jodsäureanhydrid, O u. W. eintritt. Vf. versuchte nun, die Orthoperjodsäure im Vakuum zu dehydrieren, um zu dem Monohydrat H_5JO_6, der normalen S. HJO_4 und dem Anhydrid J_2O_7 zu gelangen. Nach 20—25-stündigem Erhitzen der S. auf 100° unter 12 mm Druck trat Gewichtskonstanz ein, und die Analyse des weiſsen Rückstandes zeigte, daſs er nur aus der normalen Perjodsäure, HJO_4, bestand. Dasselbe Resultat ergab sich bei 110°, während bei 138° starke Sublimation eintrat und groſse Mengen Jodsäureanhydrid gebildet wurden. Beim Erhitzen unter atmosphärischem Druck zers. sich die normale S. schon bei der Temperatur des siedenden Toluols, 110°, stark unter B. von Jodsäureanhydrid. Verss., aus der normalen Überjodsäure mittels Acetylchlorid, Acetanhydrid und wasserfreier Überchlorsäure das Perjodsäureanhydrid zu erhalten, waren vergebens; ebensowenig gelang es, das Monohydrat H_5JO_6, welches bei der Überführung der Ortho- in die normale Perjodsäure intermediär entstehen muſs, zu isolieren. (Amer. Chem. J. **27**. 134—38. 21/2. Massachusetts. Tufts College.) FAHRENHORST.

O. Kühling, *Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure. Erwiderung an die Herren O. Sackur und G. Bodländer.* Die vom Vf. aus dem Verhalten der Oxyde des Quecksilbers, Bleis u. Kupfers gegen Lsg. von Chlornatrium u. Natriumnitrat in Ggw. von Kohlensäure abgeleitete Ansicht, daſs *Salzsäure* schwächer sei als *Salpetersäure* (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2849. 3941; C. **1901**. II. 972; **1902**. I. 96), ist von SACKUR und von BODLÄNDER (S. 396 und 397) angegriffen worden. Während für das Quecksilber der Einwand zutrifft, daſs das Chlorid schwächer elektrolytisch dissociiert u. mehr zur B. komplexer Salze geneigt ist als das Nitrat, ist dies beim Kupfer nicht der Fall; hier zeigen beide Salze in Lsg. fast die gleiche Leitfähigkeit (vgl. LEY, Z. physik. Ch. **30**. 245). Andererseits ist es eine Eigentümlichkeit schwächerer SS., leicht komplexe Salze zu bilden, so daſs die Entstehung solcher Salze aus Quecksilberoxyd und Chlornatrium verglichen mit der Indifferenz des Natriumnitrats einen Beweis für die geringere Stärke der Salzsäure in sich schlieſst. — Zinkoxyd zeigt bei Ggw. von Kohlensäure gegenüber Chlornatrium und salpetersaurem Natrium kein erheblich verschiedenes Verhalten. Die vom Vf. aufgefundene Rk. bildet demnach eine Eigentümlichkeit der mehr elektronegativen Schwermetalle, deren Salze stark hydrolysiert sind, und das verschiedene Verhalten

der Salze beruht daher auf einer spezifischen Verschiedenheit der SS. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 678—80. 22/2. [28/1.] Anorg. Lab. der techn. Hochschule Berlin.) Rassow.

W. Muthmann, H. Hofer u. L. Weiss, *Über die Darstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse.* Es fehlte bisher an einer brauchbaren Methode, um in gröfserem Mafsstabe die Metalle der Cergruppe darzustellen. Vff. erreichen diesen Zweck durch eine Methode, die auf der Elektrolyse der geschmolzenen Chloride beruht. Für dieselbe wurden mehrere Apparate konstruiert, die beschrieben und durch Abbildungen erläutert werden. Die Schmelzung des zu elektrolysierenden Materials führen Vff. nicht durch Wärmezufuhr von aufsen, sondern durch Erhitzung von innen heraus mittels elektrischer Energie herbei. Dafür kommen zwei Methoden in Betracht, die Erhitzung mit Lichtbogen und die mit Widerstandstäbchen. Vff. wählen die letztere, weil das Metall bei der Hitze des Lichtbogens verdampfen würde. Bei einem zur Elektrolyse gröfserer Menge konstruierten App. wird die Erhitzung durch Wechselstrom bewirkt. Das Schmelzgefäfs besteht aus einem doppelwandigen Kupfertiegel, der durch W. gekühlt werden kann. Die Kühlung bewirkt, dafs eine dünne Schicht der Schmelze an der Tiegelwand erstarrt und diese so vor der Einw. der geschmolzenen Masse schützt. Das Nähere über die Konstruktion der Apparate mufs aus dem Originale ersehen werden. Um den App. auf seine Brauchbarkeit zu prüfen, wurden Vorverss. mit Kryolith und Chlorblei ausgeführt, die befriedigende Resultate lieferten.

Bei der Elektrolyse von wasserfreiem Cerchlorür wurde in vier Verss. aus 200 g wasserfreiem Cerchlorür 87 g Metall in kompakten Kugeln erhalten. Die angewandte Stromstärke betrug 30—40 Ampère bei 12—15 Volt Spannung. Vorteilhaft ist die Beimengung von etwas Kaliumnatriumchlorid. Eine Probe des Metalles in HCl gelöst, mit Oxalsäure gefällt und als CeO_2 gewogen, ergab 99,92% Ce. Das Ausgangsmaterial war frei von Didym, Lanthan, P, C u. Si. Die Eigenschaften des Metalles stimmen nahezu mit den von Hillebrand u. Norton (Ann. d. Physik 156. 466) angegebenen überein. Es ist eisengrau, lebhaft metallglänzend, läfst sich mit dem Messer schneiden, ist aber bedeutend härter als Pb. D. (in CCl_4 bestimmt) 6,786. Das ganz reine und trockene Metall wird von der Luft wenig angegriffen und behält einige Stunden seinen Metallglanz, überzieht sich dann aber mit einer schwarzen Oxydschicht. Haftet dem Metall noch eine Spur Cerchlorür an, so erfolgt an der Luft Umwandlung in Cerihydroxyd. Darum ist Aufbewahrung unter Bzl. ratsam. Von k. Wasser wird es langsam, von h. schneller unter H-Entw. angegriffen. Alle verd. SS., soweit es mit solchen l. Salze bildet, lösen es unter stürmischer H-Entw. Bei der Einw. von konz. HNO_3 (D. 1,4) entsteht ein rostbraunes, amorphes Prod., das sich bei der Analyse aus 97,45% CeO_2 und 2,50% H_2O bestehend erwies. Beim Glühen wird es fast weifs und geht in reines CeO_2 über, wie dieses ist es in allen SS., auch in konz. HCl, völlig unl. Auch beim Behandeln mit verd. HNO_3 werden ca. 10% der angewandten Menge in einen braunen Körper übergeführt, dessen Zus. der Formel H_2CeO_3 entspricht. Da dieses Verhalten durch die Ggw. zweier verschiedener Elemente in dem Metall bedingt sein konnte, untersuchten Vff. den in Lsg. gegangenen Teil und den braunen Körper gesondert. Beide Lsgg. gaben vollkommen identische Rkk. Beim Reiben des Metalles mit einer Stahlbürste oder mit einem Schleifstein tritt lebhaftes Funkensprühen ein, wie es Hillebrand und Norton beim Ritzen mit einer Nadel beobachteten.

Die Darst. von metallischem Neodym aus Neodymchlorid bot gröfsere Schwierigkeiten, als die Elektrolyse des Cerchlorürs, weil Neodymchlorid leichter schmilzt und besser leitet, als Cerchlorür, während andererseits metallisches Neodym einen bedeutend höheren Schmelzpunkt besitzt, als Cer. Durch Zusatz von $BaCl_2$ wird die Elektrolyse günstig beeinflufst, da dieses Salz die Leitfähigkeit der Schmelze

herabdrückt und demzufolge die Temperatur erhöht. In zwei Verss. wurden zusammen 17,5 g metallisches Neodym erhalten. Das Neodym ähnelt in vieler Beziehung dem Cer. Es ist rein silberweiſs und hat lebhaften Metallglanz, ist härter als Cer und hat höheren F., der mittels eines gewöhnlichen Gebläses kaum erreicht werden kann. Im Gegensatz zum Ce läſst es sich im Porzellantiegel unter Kaliumnatriumchlorid nicht zusammenschmelzen, da es mit dem Porzellan unter B. von schwarzem Silicid heftig reagiert. An der Luft hält es sich weniger gut, als Ce. Von k. Wasser wird es sehr langsam, schneller von h. angegriffen. SS., auch konz. und rauchende HNO_3, lösen es unter H-Entw. Wird von KOH auch in der Wärme nicht angegriffen. Mit fl. Br reagiert es lebhaft, mit Bromwasser langsam unter B. von Tribromid. Mit Jod vereinigt es sich erst beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Dabei entsteht ein in W. unter Zischen l., weiſses Jodid und ein in W. unl. Körper, der beim Behandeln mit HCl Jod abscheidet.

Den Verss. zur Darst. der reinen Metalle waren Verss. zur Darst. von Legierungen aus Mischchloriden vorausgegangen. Bei der Elektrolyse von reinem CeO_2 in geschmolzenem Kryolith unter Verwendung einer Eisenkathode wurde eine eisengraue, glänzende, sehr spröde Legierung erhalten, die 9,44% Si, 15,43% Fe, 41,81% Ce und 32,94% Al enthielt. Verss., Legierung der Ceritmetalle mit Pb darzustellen, lieferten harte, sehr spröde Legierungen, die relativ wenig Pb enthalten, da der gröſste Teil des Pb in der Schmelze verblasen und an der Anode zu $PbCl_2$ verbrannt wird. Aus reinen Mischchloriden wurden harte, sehr geschmeidige, eisengraue Mischmetalle erhalten, die höher schmelzen, als Ce, und sich gegen Reagenzien ganz ähnlich wie reines Ce verhalten.

Die Überführung des reinen CeO_2 und der phosphorhaltigen Rohoxyde in Cerchlorür ist nur schwierig durchzuführen, da CeO_2 in HCl unl. ist. Gröſsere Mengen Cerchlorür konnten bisher nur durch Auflösen in konz. H_2SO_4, Reduktion mit Alkohol, Zersetzen des Cerosulfats durch tagelanges Digerieren mit Sodalsg. u. Auflösen der Carbonate in HCl gewonnen werden. Es gelang Vff., ein schneller zum Ziele führendes Verf. zu finden, indem sie die unl. Oxyd- und Phosphatgemische durch elektrische Schmelzung mit Kohle zunächst in Carbide überführten. Die Phosphate gehen zum Teil in Carbide, zum Teil in Phosphide über, die sich glatt in SS. lösen. Das aus reinem CeO_2 dargestellte Cercarbid besteht aus einer goldglänzenden, krystallisierten M. (vgl. Moissan, C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 357; C. **96**. I. 686), die mit gut krystallisiertem Graphit durchsetzt ist. Die beim Auflösen in W. oder besser HCl sich entwickelnden Gase enthalten 15,92% Äthylen u. 80,8% Acetylen, während nach der Gleichung:

$$2CeC_2 + 6HCl = 2CeCl_3 + C_2H_2 + C_2H_4$$

gleiche Volume der Gase zu erwarten sind. Auſser diesen Gasen entstehen in geringer Menge feste und fl. KW-stoffe. Durch Zusammenschmelzen des Carbids mit CeO_2 im Flammenbogen erhielten Vff. eine rötlichbraune, nicht metallisch glänzende M., die kohlenstoffhaltig ist und sich zum gröſsten Teil in HCl unter Entw. eines mit nichtleuchtender Flamme brennenden Gases — wahrscheinlich Methan — löst. Vff. halten dieselbe für ein kohlenstoffärmeres Carbid. (Liebig's Ann. **320**. 231 bis 269. 30/1. 1902. [11/11. 1901.] Anorgan.-chem. Lab. d. Königl. Techn. Hochschule. München.) Alexander.

Camille Matignon, *Über das Praseodymchlorid.* Die Krystalle des Praseodymchloridhydrats, $PrCl_3 \cdot 7H_2O$, zeigen entgegen der Annahme von Scheele bei gewöhnlicher Temperatur einen Dissociationsdruck. Beim Verweilen im Exsikkator (3 Monate) tritt ein Verlust von $4H_2O$ ein. Bei 115° verliert das Salz H_2O und HCl unter B. eines Oxychlorids. Das wasserfreie Praseodymchlorid läſst sich durch Trocknen in

einem HCl-Strom darstellen. Bei 108° werden dann $6H_2O$ abgegeben unter B. des neuen Hydrats $PrCl_3 \cdot H_2O$. Bei 185° wird das letzte Mol. H_2O abgespalten. Das Hydrat $PrCl_3 \cdot 7H_2O$ schm. bei 105°, ist ll. in W. (100 Tle. W. lösen 334,2 Tle. Hydrat, bezw. 103,9 Tle. wasserfreies Salz). Bei 100° kann man in einer kleinen Menge W. eine fast unbegrenzte Menge des Hydrats auflösen. Hierbei findet folgende Wärmeentw. statt:

$$PrCl_3 \cdot 7H_2O + aq = PrCl_3 \text{ (gelöst)} \ldots + 5{,}3 \text{ Cal. bei } 17° \text{ C.}$$

Das wasserfreie Praseodymchlorid ist bei 1000° nicht flüchtig, schm. bei Rotglut zu einer grünen Fl., welche beim Abkühlen zu einer krystallinischen, grünen M. erstarrt. Beim Lösen des wasserfreien Chlorids in H_2O findet eine beträchtliche Wärmeentw. statt:

$$PrCl_3 + aq = PrCl_3 \text{ (gel.)} \ldots + 33{,}9° \text{ Cal. bei } 18°.$$

Das wasserfreie Praseodymchlorid ist ll. in A., unl. in Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 427—29. [17/2.*].) Hesse.

Richard Jos. Meyer u. **M. Koss**, *Ein neues Verfahren zur Abscheidung des Cers aus Gemischen seltener Erden.* Das von O. N. Witt u. W. Theel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1315; C. **1900**. I. 1260) angegebene Verf. gestattet, wie R. J. Meyer u. E. Marckwald (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3003; C. **1900**. II. 1229) bestätigten, die Isolierung des gesamten Cergehaltes aus einem Gemisch seltener Erden in einer Operation, besitzt aber den Übelstand, daſs gleichzeitig mit dem basischen Cerisulfat nicht unerhebliche Mengen Didym gefällt werden, u. der Nd., selbst bei Anwendung eines groſsen Überschusses von Salpetersäure, nicht vollständig in Nitrat umgewandelt werden kann. — Die starke Neigung des Cerdioxyds, sowie seines Hydrats u. seiner basischen Salze, mit den Oxyden der dreiwertigen Erdmetalle zu den Manganiten und Chromiten vergleichbaren Verbb. zusammenzutreten, bringt es mit sich, daſs man bei allen Trennungsmethoden dieser Gruppe zwischen zwei Übelständen zu wählen hat, nämlich entweder das Cer vollständig, jedoch mit Lanthan und Didym verunreinigt, oder aber es sehr rein, jedoch unvollständig ausgefällt zu sehen. Zu den letzteren Verff. gehört dasjenige von Wyrouboff u. Verneuil, zu den ersteren die Fällung mit *Magnesiumacetat*, welche die Vff. im übrigen als die vorteilhafteste und einfachste empfehlen. — Cerisalze werden aus neutraler Lsg. auch durch Na-Acetat in Form eines basischen Acetats quantitativ gefällt; der Nd. l. sich beim Erkalten teilweise, die Fl. muſs also heiſs filtriert werden. — Didym- u. Lanthansalze werden für sich durch Na-Acetat nicht gefällt. — Aus einer Ce u. La enthaltenden Fl. wird durch Na-Acetat reines Cer abgeschieden; ist aber, was in praxi immer der Fall sein dürfte, gleichzeitig Didym vorhanden, so gehen einige Prozente desselben mit in den Nd. — Mit Hilfe von Na-Acetat u. Wasserstoffhyperoxyd (reines, nicht das käufliche, phosphorsäurehaltige Präparat) kann man aus einem Erdgemisch alles Cer in einer Operation ausscheiden; der sich bildende Nd., der auch erhebliche Mengen Lanthan und Didym enthält, ist jedoch äuſserst voluminös und schwer filtrierbar; überdies l. er sich beim Filtrieren und Auswaschen zum Teil wieder. — Aus einer nur *Didym-* und *Lanthansalze* enthaltenden Lsg. wird das Didym durch Na-Acetat + H_2O_2 als Superoxydacetat niedergeschlagen. Die Fällung ist nur bei Anwendung kleiner Mengen Didym gut filtrierbar und löst sich noch viel leichter wieder auf als das basische Ceriacetat; überdies macht das starke Schäumen der Fl. das Verf. sehr wenig bequem. Andererseits gelingt es auſserordentlich schnell, durch fraktionierte Fällung mit Na-Acetat + H_2O_2 das Didym in seine Komponenten zu zerlegen: Als 100 g Didymnitrat in fünf Fraktionen gefällt wurden, enthielt der erste Nd. fast nur *Praseodym*, der letzte Nd. fast reines *Neodym*. — Durch ein Gemisch von Mg-Acetat u. H_2O_2 wird das Cer vollständig gefällt, während Didym u. Lanthan

für sich, selbst bei längerem Kochen der Fl., durch die Reagensien nicht abgeschieden werden. Der aus einem Gemisch der drei Erden ausfallende Nd. enthält alles Cer, das jedoch mit 3—4% Didym verunreinigt ist; er läfst sich gut filtrieren und auswaschen, da er sich nur sehr langsam wieder auflöst. 100 g des Erdgemisches (krystallisierte Ammoniumdoppelnitrate) werden in 2 l W. gel.; die Fl. wird zum Sieden erhitzt und durch eingeleiteten Dampf dauernd in Bewegung erhalten; dann läfst man eine Lsg. von 50 g Mg-Acetat in 500 ccm 2,5%ig. H_2O_2 eintropfen, bis der dunkelorangerote Nd. von *Cerperoxydacetat* sich nicht mehr vermehrt und das Filtrat mit Ammoniak und H_2O_2 eine rein weifse Fällung giebt. Der Nd. färbt sich bei längerem Kochen unter Verlust von Sauerstoff und B. von Cerioxydacetat gelb; wodurch er gleichzeitig schwerer filtrierbar wird. Man filtriert deshalb sofort nach beendigter Fällung, trocknet bei 120°, l. in Salpetersäure u. scheidet das Cer rein ab durch Überführung in das Ceriammoniumnitrat. — Bei der *Einw. von Ammoniumpersulfat auf Cerisalze* fällt in der Siedehitze gelbes, basisches Cerisulfat aus, das bei Ggw. von Lanthan und Didym etwas Didym enthält. Infolge der Entstehung freier Schwefelsäure bleibt die Ausscheidung unvollständig; neutralisiert man die S. durch vorsichtigen Zusatz von Na-Acetat — Witt u. Theel wandten Na- oder Ca-Carbonat an, — so wird die Fällung fast quantitativ. Durch die oxydierende Wirkung des überschüssigen Persulfats wird die Essigsäure jedoch leicht zu Kohlensäure verbrannt, wodurch Didym als Hydroxyd mit gefällt und der Wert der Methode beeinträchtigt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 672—78. 22/2. [23/1,] Wiss.-chem. Lab. Berlin N.) Stelzner.

K. A. Hofmann und **V. Wölfl**, *Über das radioaktive Blei*. Auf die Einwände Giesel's (S. 398) gegen die Existenz des *Radiobleies* von Hofmann und Strauss erwidern die Vff. folgendes: Die Radioaktivität der betreffenden Bleipräparate kann nicht, wie Giesel annimmt, durch die Anwesenheit von Radium oder anderen bekannten, aktiven Stoffen bedingt sein, sondern ist dem Radioblei eigen, das analytisch dem gewöhnlichen Blei nahesteht und am schnellsten nach folgendem neuen Verf. gewonnen wird. Die wie früher aus Pechblende dargestellten Sulfate werden mit schwach überschüssiger, 5%iger Kalilauge unter Zusatz von Hydrazinsulfat (1 g auf 10 g Sulfat) mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; der entstandene dunkle Nd. liefert nach dem Eindampfen mit Salzsäure u. Chlorw. ein in 0,5%iger Salzsäure l. Chlorid (Unterschied von Wismut-Polonium), das durch H_2S in ein zunächst braunes, dann schwarzes, in NH_4-Sulfid unl. Sulfid (Unterschied von Radium und Aktinium) umgewandelt wird. Mehrere Proben so gewonnener Sulfide entluden das Elektroskop in 3—12 Sek., während Uranoxyduloxyd hierzu 1 Min. 45 Sek. brauchte. — Die aus den Sulfiden bereiteten Sulfate waren nach dem Auswaschen mit verd. Schwefelsäure, wobei geringe Mengen einer durch NH_3 fällbaren, stark aktiven, vom Bi verschiedenen Substanz in Lsg. gingen, gleichfalls sehr stark aktiv. — Die Giesel'sche Behauptung, dafs die Wirkungen des Radiobleisulfats auf die photographische Platte durch Phosphoreszenzlicht bedingt seien, ist dahin richtig zu stellen, dafs dieses Phosphoreszenzlicht, nach Giesel's eigener Angabe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3774; **35**. 104; C. **1902**. I. 8. 398), konstant durch die Becquerel-Strahlen erregt wird, welche ihrerseits ein Charakteristikum des aktiven Radiobleies sind. — Der von Hofmann und Strauss gebrauchte Ausdruck *„latente Aktivität"* ist nicht, wie Giesel meint, ein „Trugschlufs", sondern eine kurze Bezeichnung der Thatsache, dafs aus aktiven Sulfaten hergestellte Sulfide durch Glas hindurch auf die photographische Platte nicht einwirken, dafs diese Sulfide aber bei der Behandlung mit Schwefelsäure wieder stark aktive Sulfate zurückliefern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 692—94. 22/2. [22/1.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. München.) Stelzner.

G. Bailhache, *Über die Mehrzahl der blauen Molybdänoxyde.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 101—4. 20/2. — C. **1902**. I. 251.) HESSE.

Henry Fay u. **C. B. Gillson**, *Die Legierungen von Blei und Tellur.* Da Tellur dem Antimon sehr ähnlich ist, könnte es vielleicht dasselbe auch in Legierungen ersetzen. Vff. haben daher eine Reihe von Blei-Tellurlegierungen dargestellt und deren Natur mit Hilfe der Schmelzbarkeitskurve und der mikroskopischen Unters. der Struktur studiert. Wie viele Beispiele zeigen, geben diese beiden Methoden übereinstimmende Resultate; die Vff. besprechen ausführlich die Einteilung der binären Metalllegierungen und die für die einzelnen Gruppen derselben charakteristischen Schmelzbarkeitskurven und Strukturbilder.

Das Tellur wurde nach der kürzlich beschriebenen Methode (Amer. Chem. J. **23**. 105; C. **1900**. I. 711) rein dargestellt u. zeigte D. 6,243. Die Legierungen wurden durch Hinzufügen des Metalls zu geschmolzenem Blei unter einer Holzkohlendecke bereitet. Zur Analysierung der Mischungen erwies sich die Methode, das Tellur im Chlorstrom bei einer dem F. des Bleichlorids naheliegenden Temperatur als Chlorid zu verflüchtigen und das zurückbleibende Bleichlorid zu wägen, als die schnellste u. beste, nachdem verschiedene andere unbrauchbare Resultate ergeben hatten. Die Erstarrungspunkte der Legierungen wurden mittels eines LE CHATELIER-Pyrometers bestimmt, die erhaltenen Resultate zeigt die folgende Tabelle:

Blei Prozente	Tellur Prozente	Niedrigerer Erstarrungspunkt Grade C.	Höherer Erstarrungspunkt Grade C.
100,0	—	—	322
94,0	6,0	320	665
91,3	8,7	325	695
87,5	12,5	322	743
81,4	18,6	322	775
76,4	23,6	—	805
72,2	27,8	—	859
61,97	38,03	917	917
54,1	45,9	397	828
43,7	56,3	400	656
35,9	64,1	400	550
27,2	72,8	400	445
21,5	78,5	400	400
17,0	83,0	400	427
5,6	94,4	—	433
—	100,0	446	446

Wie die Tabelle zeigt, wird der Erstarrungspunkt des reinen Bleies durch kleine Mengen Tellur sehr erhöht. Das Maximum von 917° wird erreicht, wenn die Zus. der Legierung derjenigen des Bleitellurids, PbTe, entspricht, und die B. dieser Verb. erklärt die beim Zusammenbringen beider Metalle sich zeigenden Licht- u. Wärmeerscheinungen. Das metallische Blei wird sehr leicht mit Bleitellurid übersättigt, letzteres scheidet sich aus u. ebenso auch mit fortschreitender Abkühlung der Überschufs an Blei, was aus den Werten der dritten, vierten und fünften Reihe deutlich hervorgeht. Mit Anwachsen des Tellurgehaltes über 38% sinkt der Erstarrungspunkt, bis bei 400° mit 78,5% Te die eutektische Mischung des Bleitellurids und Tellurs erreicht, und die Legierung als Ganzes fest wird. Mit steigendem Tellurgehalt steigt dann schliefslich der Erstarrungspunkt wieder an bis zu dem des reinen Tellurs, welcher an verschiedenen Proben zu 446° gefunden wurde. Analoge Resultate wurden auch durch die Unters. der Mikrostruktur der verschiedenen Legierungen

erhalten, welche durch eine Anzahl photographischer Abbildungen veranschaulicht wird. (Amer. Chem. J. **27**. 81—95. 21/2. Massachusetts Institute of Technology. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

Henry Fay u. **Harrison Everett Ashley**, *Die Legierungen von Antimon und Tellur*. Vff. versuchten, durch das Studium der Schmelzbarkeitskurve u. der Mikrostruktur von Antimon-Tellurlegierungen einen Beweis für oder gegen den Isomorphismus beider Metalle zu erbringen. Denn binäre Legierungen isomorpher Metalle geben eine ihre Schmelzpunkte geradlinig verbindende Kurve u. zeigen u. Mkr. eine innige Mischung ohne Auftreten von Verbb. oder einer eutektischen Legierung. — Die Erstarrungspunkte u. D. der erhaltenen Legierungen zeigt die folgende Tabelle:

Antimon Prozente	Tellur Prozente	Höherer Erstarrungspunkt. Grade C.	Niedrigerer Erstarrungspunkt. Grade C.	D. *)
100	0	624	—	6,693
95	5	623	—	—
90	10	599	—	6,717
80	20	568	—	6,601
75	25	547	—	6,564
70	30	551	—	6,615
60	40	561	—	6,496
50	50	599	—	6,347
40	60	—	—	6,462
38,63	61,37	629	—	—
30	70	613	422	6,370
20	80	526	419	6,17—6,56
15	85	434	422	—
10	90	421	—	6,264
5	95	456	—	—
0	100	446	—	6,243

*) Mit Ausnahme der für reines Tellur gegebenen Zahl sind die Werte nur annähernde.

Die Legierungen des Antimons und Tellurs gehören zu denjenigen, welche eine oder mehrere bestimmte Verbb. bilden. Das Maximum der Schmelzbarkeitskurve liegt bei 629° und entspricht der Verb. Sb_2Te_3. Dieses Antimontellurid bildet eine 87% Tellur enthaltende und bei 421° schmelzende eutektische Mischung mit Tellur u. ist isomorph mit Antimon. Für die Existenz einer Verb. SbTe kann ein Beweis nicht erbracht werden. Aus der Betrachtung der Kurve der Erstarrungspunkte geht klar hervor, daſs Antimon und Tellur nicht isomorph sind.

Vff. stellen die erhaltenen Resultate in Kurven zusammen und erläutern die Mikrostruktur der Legierungen durch eine Anzahl von Abbildungen. (Amer. Chem. J. **27**. 95—105. 21/2. Massachusetts Institute of Technology. Chem. Lab.) FAHRENH.

Organische Chemie.

Henri Moissan, *Einwirkung von Kaliumhydrür auf Äthyljodid und Chlormethyl. Neue Darstellung von Äthan und Methan*. Beim Erhitzen von Kaliumhydrür mit Äthyljodid im Rohr auf 180—200° wird, ohne daſs eine Abscheidung von Kohle, Jod etc. eintritt, das Jod abgespalten unter B. von KJ und *Äthan*. Die analoge Rk. findet mit Jodmethyl und Kaliumhydrür statt, wobei *Methan* entsteht. Die Ausführung der Rk. fand in folgender Weise statt: In einem Glasrohr wurde ca. 1 g

KH dargestellt und in das Glasrohr, ohne den H-Strom abzustellen, eine kleine Kugel mit C_2H_5J eingeführt. Das Glasrohr wurde dann evakuiert u. zugeschmolzen. Durch Zerbrechen der Spitze der Kugel wurde das C_2H_5J mit dem Kaliumhydrür in Berührung gebracht. In der Kälte fand keine Rk. statt, wohl aber beim Erhitzen auf 180—200° (Ölbad). Nach dem Abkühlen wurde der untere Teil des zugeschmolzenen Rohrs in flüssige Luft getaucht, wobei C_2H_5J und Äthan fest wurden. Das ausgezogene Ende des Rohrs wurde dann mit der Luftpumpe verbunden, die Spitze abgebrochen, wobei 10—15 ccm H aufgefangen wurden. Beim Ansteigen der Temperatur auf —80° liefsen sich 150—200 ccm Gas über Hg auffangen. Durch Waschen mit A. wurden die Spuren C_2H_5J, welche in dem Gas enthalten waren, entfernt, das Gas durch Waschen mit W. und Trocknen etc. gereinigt. Das dann gewonnene Gas war reines Äthan. Die Rk. war also im wesentlichen nach der Gleichung:

$$C_2H_5J + KH = C_2H_6 + KJ$$

verlaufen. Das erhaltene Methan hatte D. 1,041. (Theoretische D. 1,038; durch Kolb wurde ermittelt: D. 1,075.) — In analoger Weise verlief die Rk. mit Chlormethyl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 389—92. [17/2.*].) Hesse.

O. Emmerling, *Über das Vorkommen von normalem Butylalkohol im Kornfuselöl.* Quantität u. Zus. der bei der alkoh. Gärung entstehenden Fuselöle hängen von der Beschaffenheit des zu vergärenden Materials, der Art der Hefe und der Anwesenheit bestimmter Bakterienarten ab. Der Hauptbestandteil der Fuselöle ist immer der *Amylalkohol;* auch der *Isobutylalkohol* ist fast immer in mehr oder weniger reichlicher Menge vorhanden. Das V. von *n-Butylalkohol* ist dagegen nur selten festzustellen. Im Kartoffelfuselöl konnte der Vf. diesen A. niemals auffinden, dagegen gelang die Abscheidung kleiner Mengen (2,5 g aus 10 kg) aus dem Kornfuselöl einer westfälischen Brennerei. Aus 10 l Fuselöl wurden 150 g vom Kp. 110—120° erhalten, die bei weiterer Fraktionierung 15 g einer bei 114—118° sd. Fl. lieferten. Dieser Rohalkohol wurde in das Jodid (Kp. 129—130°) verwandelt, dieses in das Acetat übergeführt u. letzteres verseift. — Die beste Quelle zur Darst. von *n*-Butylalkohol ist in der durch Kuhexkremente einzuleitenden Gärung des *Glycerins* gegeben; die Ausbeute beträgt hier 6—8%, so dafs der hohe Preis des käuflichen *n*-Butylalkohols nicht gerechtfertigt erscheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 694—95. 22/2. [10/2.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

P. H. Evans und **C. E. Vanderkleed**, *Dichloracetylphosphid.* Von den den Säureamiden entsprechenden Phosphorverbb. sind anscheinend bisher nur Monochloracetylphosphid (Steiner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 1178; C. **75**. 690) und Trichloracetylphosphid (Cloëz, Ann. Chim. Phys. **17**. 309) erhalten worden. Vff. stellten nun die entsprechende Dichlorverb. durch Einleiten von trockenem PH_3 in Dichloracetylchlorid dar. Letzteres gewannen sie durch Erhitzen von Ferrocyankalium mit Chloralhydrat in wss. Lsg., Zersetzen des gebildeten dichloressigsauren Kaliums mit gasförmiger HCl und Behandlung der freien S. mit PCl_5. — *Dichloracetylphosphid*, $CHCl_2 \cdot COPH_2$, wurde gereinigt durch Fällen der alkoh. Lsg. mit Ä. Gelblichweifses, krystallinisches Pulver, verkohlt bei 200°, ohne zu schmelzen; unl. in Ä., Bzl., Chlf., PAe. und k. W. Von letzterem wird es bald zers. unter Entw. von PH_3. Es ist ll. in absolutem A. ohne Zers.; die Lsg. in kons. A. nimmt nach einiger Zeit infolge von Zers. und B. des Äthylesters der S. einen fruchtartigen Geruch an; auch das krystallinische Pulver zeigt einen schwachen Geruch nach freier S. und Phosphorwasserstoff. — Die Arbeit wird auf andere Säurephosphide ausgedehnt. (Amer. Chem. J. **27**. 142—46. 21/2. 1902. [Dezember 1901.] Lafayette, Indiana. Purdue University. Chem. Lab.) Fahrenhorst.

P. N. Raikow, *Untersuchungen über Formaldehyd.* Da bisher selbst bei vorsichtigstem Verdunsten der wss. Formaldehydlsg. stets die feste Modifikation erhalten wurde, so schien es, als ob der Formaldehyd keine flüssige Modifikation zu liefern im stande wäre, welche etwa dem p-Acetaldehyd entspräche. Dem Vf. ist es aber gelungen, den Formaldehyd nicht nur in flüssiger, sondern auch in einer neuen festen Art zu erhalten.

Versetzt man eine etwa 40%ig. Formaldehydlsg. mit etwas wasserfreier Pottasche, so nimmt die klare Lsg. eine hellviolettblaue Färbung an, welche durch weiteren Zusatz sich nach und nach in Graugelb verwandelt. Geht Pottasche nicht mehr in Lösung, so erhält man zwei farblose Schichten, von denen die obere Formaldehyd (wahrscheinlich ein Gemenge polymerer Modifikationen) darstellt. Nach dem Abheben der oberen Schicht, Schütteln mit Pottasche u. Filtrieren durch ein trockenes Filter erhält man eine Fl., die in diesem rohen Zustande sich mit W., A. und Ä. in allen Verhältnissen mischt, eine D^{16}. 1,1902 besitzt, unter gewöhnlichem Druck unzers. flüchtig ist, u. je nachdem sie mit CaO oder K_2CO_3 oder $CaCl_2$ getrocknet ist, bei niederer oder höherer Temperatur siedet. Bei der ersten Dest. der getrockneten Fl. findet Entw. von CO_2 statt; die Hauptmasse destilliert bei 91°. Das Destillat behält beim Stehen mit CaO in hermetisch verschlossener Flasche sein Aussehen und seinen Flüssigkeitszustand bei. — Die ursprüngliche, mit K_2CO_3 oder $CaCl_2$ getrocknete Fl. liefert bei ca. 110—112° — nach Abdestillieren der Hauptmenge als Fl. — im Kühlrohr eine gallertartige M., die sich nach Entfernen des Kühlwassers wieder verflüssigt. Über 112° erstarrt das Dest. nicht mehr im Kühler. Als die ursprüngliche Fl. über CaO getrocknet war, bildete sich beim Destillieren der feste Körper nicht wieder. — Der Destillationsrückstand besafs eine braune Farbe, wurde beim Erkalten fest u. roch nach Karamel. Das im Kühler gelatinierte Destillat hatte sich nach mehrmonatlichem Stehen in einen gelatinartigen Körper, der nach Formaldehyd roch und in W. l. war, verwandelt. Die vom Vf. gemachten Beobachtungen veranlassen ihn, ein analytisches Verf. zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd in wss. Lsgg. auszuarbeiten. (Chem.-Ztg. **26**. 135. 12/12. 1901. Vorl. Mitteil. a. d. chem. Lab. d. Hochschule. Sofia.) PROSKAUER.

Emilio Gabutti, *Beitrag zum Studium der Alkoholate des Bromals. Bromalglykolat (β-β-β-Tribrom-α-oxäthyldiester des α-β-Dioxäthans)*, $Br_3C{\cdot}CHOH{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CHOH{\cdot}CBr_3$. B. Beim Mischen von Bromal (2 Mol.) mit Glykol (1 Mol.). Farbloses, dichtes Öl von unangenehmem, stechendem Geruch, unl. in W., l. in A. und Ä. Kp. 145—150°. Färbt sich am Licht etwas gelb durch freiwerdendes Brom. — *Bromalglykolmonoacetat (Acetat des β-β-β-Tribrom-α-oxäthylesters des α-β-Dioxäthans)*, $CH_3{\cdot}CO{\cdot}O{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}O{\cdot}CHOH{\cdot}CBr_3$. B. Bei Einw. äquimolekularer Mengen von Glykolmonacetat u. Bromal. Farbloses, stechend riechendes Öl, unl. in W., l. in A. und Ä. Kp. 168—169°. Verändert sich nicht am Lichte. (L'Orosi **24**. 364—66. November 1901. Siena. K. Chem. pharmazeut. Inst.) ROTH.

K. Katsuyama, *Über die Bildung von Milchsäure aus Pentosen durch Einwirkung von Ätzkali.* Die B. von Milchsäure bei der Einw. von Ätzalkalien auf Hexosen und Hexobiosen ist schon mehrfach festgestellt worden; bez. der Pentosen lag bisher nur eine Beobachtung von ARAKI (Ztschr. physiol. Ch. **19**. 463) vor, dafs Arabinose beim Digerieren mit Natronlauge Ameisensäure und Milchsäure liefert. — Der Vf. erwärmte 1 Tl. *l-Arabinose* oder *Xylose*, gel. in 1 Tl. W., mit einer Lsg. von 1 Tl. Kali in 1 Tl. W. auf dem Wasserbade, bis die Fl. die TROMMER'sche Probe nicht mehr gab, neutralisierte die Kalilauge mit verd. Schwefelsäure, ätherte aus, dampfte den Ätherrückstand, behufs Entfernung flüchtiger Fettsäuren, mit W. ein, nahm wiederum in Ä. auf, destillierte das Lösungsmittel ab u. kochte den Rückstand mit

Zinkoxyd und W. Aus 10 g der Pentosen gewann er so etwa 3 g des Zinksalzes, $(C_5H_9O_5)_2Zn + 3H_2O$, der *[d + l]-Gärungsmilchsäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 669—71. 22/2. 1902. [26/12. 1901.] Kyoto.) STELZNER.

Marston Taylor Bogert u. **David C. Eccles**, *Über die Darstellung der Imide der Bernstein- u. Glutarsäure durch partielle Hydrierung der entsprechenden Nitrile.* Zur Überführung von Äthylennitril in bernsteinsaures Ammonium sind 4 Mol. W. nötig. Als Zwischenprodd. können durch Addition von 1, 2 oder 3 Mol. W. β-Cyanpropionamid, $CNCH_2 \cdot CH_2CONH_2$, β-cyanpropionsaures Ammonium, $CNCH_2 \cdot CH_2 \cdot COONH_4$, Succinamid, $CONH_2CH_2 \cdot CH_2CONH_2$, und succinaminsaures Ammonium, $CONH_2CH_2 \cdot CH_2COONH_4$ entstehen. Bei Ggw. starker Mineralsäure müfsten die entsprechenden SS. erhalten werden. Vff. haben den Verlauf der Hydrierung bei Ggw. von 2 Mol. W. und einem Äquivalent H_2SO_4 untersucht. In allen Fällen ist Succinimid, bezw. Glutarimid das Hauptprod. der Rk., die nach der Gleichung:

$$2\begin{matrix}CH_2CN\\|\\CH_2CN\end{matrix} + 4H_2O + H_2SO_4 = 2\begin{matrix}CH_2CO\\|\\CH_2CO\end{matrix}>NH + NH_4SO_4$$

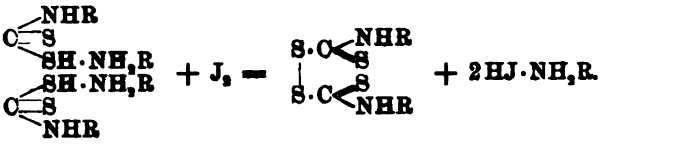
verläuft. Cyanpropionsäure, Cyanpropionamid und Bernsteinsäure konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Vff. nehmen an, dafs das Imid durch Umlagerung der Cyanpropionsäure entsteht. Dafs die Hydrierung erst an einer Cyangruppe zu Ende geführt wird, bevor die andere angegriffen wird, entspricht der Einw. von Oxydationsmitteln, Halogen etc. auf ähnliche Verbb. mit offener Kette. Die beste Ausbeute an Succinimid wird bei zweitägiger Erhitzung im geschlossenen Rohr auf 165—175° erhalten. Für Glutarimid ist 180—200° die günstigste Temperatur. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 20—25. Januar 1902. [5/11. 1901.] Organic Laboratory. Havemeyer Hall. Columbia University.) ALEXANDER.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der Thiuramdisulfide und Isothiuramdisulfide.* I. Vf. berichtete vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2726; C. **1900**. II. 951), dafs Gemische von aromatischen Aminen und CS_2 sich bei der Oxydation so verhalten, als hätten sich die Komponenten zu dem dithiocarbaminsauren Salz $C(=S)(NHR)(SHNH_2R)$ zusammengelagert, dessen Sulfhydrylgruppe der Oxydation anheimfällt. Die Verss., die diese Annahme bestätigten, haben den Vf. zu einer Unters. der Salze der Dithiocarbaminsäuren (I.) u. deren Ester (II.), sowie der durch Oxydation entstehenden Disulfide (III.) geführt.

I. $\left(C(=S)(NHR)(SHNH_2R) \text{ und } C(=S)(NR_2)(SHNHR_2)\right)$ II. $\left(C(=S)(NHR)(SR_1) \text{ und } C(=S)(NR_2)(SR_1)\right)$

Das Resultat dieser Unterss. ist der Befund, dafs die Verknüpfung zweier Moleküle des dithiocarbaminsauren Salzes unter Oxydation des H der Sulfhydrylgruppe und B. der sogenannten Thiuramdisulfide, wahrscheinlich den normalen Reaktionsverlauf für alle Dithiocarbamate darstellt; sicher nachgewiesen ist er bei allen Salzen, die sich von sekundären (aliphatischen und aromatischen) Basen ableiten, und bei denjenigen primären, welche den N nicht unmittelbar an einem Benzol- oder Naphtalinkern gebunden enthalten. Die sich von sekundären Aminen ableitenden Disulfide sind indifferente Verbb., die gegen Temperaturerhöhung, Einw. von SS. u. Alkalien gleich widerstandsfähig sind; die aus primären Basen gewonnenen dagegen sind sehr unbeständig und werden durch obige Einflüsse leicht verändert. Deshalb mufs ihre Darst. auch mit besonderer Vorsicht (keine Temperatursteigerung u. kein Überschufs an Oxydationsmittel!) ausgeführt werden. Als geeignetes Oxydationsmittel erwies sich Jod: Die eiskalten Lagg. von 2 Mol.-Gew. Amin und CS_2 in A. wurden unter

Kühlung mit einer alkoh. J-Lsg. (1 Atomgewicht) versetzt. Das gebildete Disulfid krystallisiert entweder aus oder wird mit W. ausgefällt:



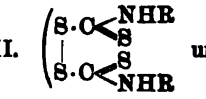
Die tetraalkylierten Thiuramdisulfide sind farblos; ihr F. liegt um so tiefer, je größer die am N befindlichen Ketten sind.

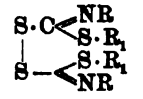
Tetramethylthiuramdisulfid, $[(CH_3)_2N\cdot CS\cdot S\cdot]_2$, entsteht, wenn man dimethyldithiocarbaminsaures Dimethylamin in alkoh. Lsg. oxydiert. Weiße Kryställchen aus Chlf.-A. F. 146°. Ll. in Chlf., wl. in A. und Ä. — *Tetrapropylthiuramdisulfid*, $[(C_3H_7)_2N\cdot CS\cdot S\cdot]_2$, bildet sich analog der Methylverb. F. 50°. Krystallisiert aus verd. A. Ll. in A. und Ä. — *Dimethyldiphenylthiuramdisulfid*, $[(CH_3)(C_6H_5)N\cdot CS\cdot S\cdot]_2$, entsteht durch Oxydation eines Gemisches von 2 Mol. Methylanilin und 1 Mol. CS_2 in alkoh. Lsg. mit J. Krystalle aus A. F. 198°. Ll. in h. A. und Chlf. — *Diäthyldiphenylthiuramdisulfid*, $[(C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot S\cdot]_2$, aus Äthylanilin, CS_2 und Wasserstoffsuperoxyd. Die Rk. ist nach mehreren Tagen noch nicht beendet. F. 169—170°. Ll. in A. u. Chlf. — *Dimethylthiuramdisulfid*, $(CH_3NH\cdot CS\cdot S\cdot)_2$, u. *Diäthylthiuramdisulfid*, $(C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot)_2$, erhält man aus der entsprechenden eisgekühlten alkoh. CS_2-Aminlsg. durch J. F. der Dimethylverb. 102° (FREUND, LIEBIG's Ann. 285. 154; 109°), der Äthylverb. 75° (FREUND, 78°). Auf analoge Weise werden die folgenden Verbb. erhalten: *Dipropylthiuramdisulfid*, $(C_3H_7NH\cdot CS\cdot S)_2$, F. 58°. — *Diisopropylthiuramdisulfid*, F. 69°. — *Diisobutylthiuramdisulfid*, $(C_4H_9\cdot NH\cdot CS\cdot S)_2$, F. 51°. — Diisoamylthiuramdisulfid, $C_{12}H_{24}N_2S_4$. F. 61—62° (isoamyldithiocarbaminsaures Isoamylamin, F. 108—109°). Dibenzylthiuramdisulfid, $C_{16}H_{16}N_2S_4$. F. 71°. — Die aus den höheren Aminen dargestellten Disulfide sind meist gelb gefärbte, ziemlich zersetzliche Öle; ihre Reindarst. in analysenfähigem Zustand ist deshalb nicht durchführbar, weil sie sich nicht unzersetzt destillieren lassen. Sie zerfallen ohne Mitwirkung chemischer Agenzien bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen, rascher beim Erhitzen im Sinne folgender Gleichungen:

1. $C_2S_4\cdot(NHR)_2 = S + H_2S + 2SCNR$;
2. $C_2S_4\cdot(NHR)_2 = S + CS_2 + CS(NHR)_2$.

S, Senföl und Sulfoharnstoff lassen sich quantitativ isolieren; CS_2 und H_2S qualitativ nachweisen. Die Mengen an Senföl und Thioharnstoff wechseln je nach der Zus. der Disulfide; bei den sich von niederen Aminen ableitenden überwiegt das Senföl, bei mittleren C-Ketten tragenden, nimmt die Menge des Sulfoharnstoffs zu u. bei den Derivaten hochmolekularer Amine überwiegt die Spaltung 2. Dieser Zerfall bestätigt die vor einiger Zeit vom Vf. ausgesprochene Ansicht über die B. aromatischer Sulfoharnstoffe durch Oxydation aromatischer Amine bei Ggw. von CS_2 und H_2O_2. Die Naphtalinderivate stellen sich in ihrem Verhalten den Benzolderivaten zur Seite. — Es erschien dem Vf. ferner möglich, diejenigen Dithiocarbamate der Fettreihe, deren Disulfide vorwiegend die Senfölspaltung erleiden, unter Anwendung von H_2O_2 in die dialkylierten Sulfoharnstoffe überzuführen; jedoch ist in der That die Sulfoharnstoffbildung hier nicht von jenem Werte wie in der aromatischen Reihe. Dies scheint 1. an der Oxydationsfähigkeit der Sulfoharnstoffe durch H_2O_2, 2. daran zu liegen, daß das Amin auf das primär entstandene Thiuramdisulfid einwirkt. — Die dialkylierten Thiuramdisulfide werden durch Einw. von alkoh. Kali in die Isoverbb. $[\cdot S(:NR)\cdot C\cdot S\cdot Me]_2$ umgelagert. Die Umwandlung, welche ein Analogon zum Übergang der Thioamide in die Salze der Isothioamide darstellt, vollzieht sich in kalter

konz. Lsg. von Na-Äthylat und zeigt sich durch das Auftreten einer intensiv rotgelben Farbe an. Die Salze der Isothiuramdisulfide sind bei höherer Temperatur nicht beständig. Sie geben mit Schwermetallen gefärbte Fällungen. Die ihnen zu Grunde liegenden H-Verbb. lassen sich nicht isolieren. Daſs ihnen die obige Formel zukommt, folgt aus der B. von Körpern der allgemeinen Formel VI. Durch Einw.

III.  und

VI. 

von halogenhaltigen Verbb., z. B. *S-Dimethylisothiuramidsulfid*, $[\cdot S\cdot C(:NH)\cdot SCH_3]_2$, entsteht durch Einw. von J-Methyl auf die Lsg. von Thiuramdisulfid in alkoh. Na. Weiſse Nadeln aus Bzl. F. 85°; liefert mit konz. SS. Merkaptan. — *N-Methyl-S-dimethylisothiuramdisulfid*, $[\cdot S\cdot C(:NCH_3)\cdot(SCH_3)]_2$, entsteht analog aus Dimethylthiuramdisulfid. Kp_{12}. 100°. — *N-Dibenzyl-S-dipropylisothiuramdisulfid*, $[\cdot S\cdot C(:NCH_2\cdot C_6H_5)\cdot S\cdot C_3H_7]_2$, Kp_{12}. 175°. — Durch Einw. von freiem Halogen auf die Salze der Isothiuramdisulfide entsteht S und Senföl. Diese Spaltung ist, wenigstens bei den niederen Gliedern der Thiuramdisulfidreihe, nahezu quantitativ; bei den höheren Gliedern ist sie immerhin noch so reichlich, daſs sich die Rk. direkt als Darstellungsmethode für Senföle eignen dürfte. Man kann in diesem Falle auf die Isolierung der Thiuramdisulfide verzichten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 817—28. 22/2. 10/2. Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) HÖNIGSBERGER.

J. v. Braun u. **K. Rumpf**, *Über einige Senföle und Sulfonharnstoffe der Terpenreihe.* Die Vff. haben nach der im vorsteh. Ref. besprochenen Methode die Senföle und Thioharnstoffe von Methylcyklohexylamin, Camphylamin, Pinylamin, Thujylamin und l-Methylamin dargestellt. Es wurden zunächst aus dem Amin und CS_2 die Disulfide dargestellt, die entweder in die Dialkylharnstoffe oder durch Einw. von J in die entsprechenden Senföle übergeführt wurden. Die letzteren sind farblose, unangenehm riechende Fll. die Thioharnstoffe sind schlecht krystallisierbar.

Methylcyklohexylsenföl, $C_7H_{13}N\cdot CS$. Kp_{12}. 115,5°; liefert mit Anilin *Methylcyklohexylphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_{20}N_2S$. F. 92°; mit Methylhexylamin und verd. HCl *Dimethylcyklohexylsulfoharnstoff*, $C_{15}H_{32}N_2S$. F. 119°. Derselbe entsteht auch durch Zers. des Dimethylcyklohexylthiuramdisulfids. — *Camphylsenföl*, $C_{10}H_{17}N\cdot CS$. Kp_{25}. 160°; liefert mit Camphylamin den Dicamphylaminsulfoharnstoff, der jedoch nicht erstarrte; mit Anilin *Camphylphenylsulfoharnstoff*, F. 120°. — *Pinylsenföl*, $C_{10}H_{15}N\cdot CS$. Kp_{14}. 142—143°. — *Thujylsenföl*, $C_{10}H_{17}N\cdot CS$. Kp_{14}. 126—128°. Der Harnstoff konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden. — *Thujylphenylharnstoff*, $C_{17}H_{24}N_2S$. F. 107 bis 108°. — Menthylsenföl, Kp_{17}. 138°; liefert mit Methylamin. — *Dimenthylthioharnstoff*, $C_{21}H_{40}N_2S$. F. 200°, der auch auf dem anderen bekannten Wege leicht darstellbar ist. — Die Sulfoharnstoffe der hydroaromatischen Reihe reagieren auch mit groſser Leichtigkeit mit Halogenalkylen. Die Vff. hoffen, auf diesem Wege zu den noch unbekannten hydroaromatischen Carbodimmiden, $R\cdot N:C:CR$, u. Guanidinen, $C:(NR)\cdot(NHR)_2$, zu gelangen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 830—33. 22/2. [10/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

Fritz Ephraim, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Urethan.* Vf. suchte die Darst. von reinem Sulfamid aus Sulfurylchlorid u. NH_3, die sehr schlechte Ausbeute liefert (vgl. HANTZSCH u. HOLL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3433; C. **1901**. II. 1150) dadurch günstiger zu gestalten, daſs er an Stelle des NH_3 Urethan auf Sulfurylchlorid einwirken lieſs, und das entstandene Sulfourethan zersetzte. Bei dem Vers. zeigten sich jedoch bemerkenswerte Abweichungen von der Theorie. In Benzollsg. reagieren die beiden Verbb. überhaupt nicht, auch ohne Lösungsmittel findet

keine Rk. statt. Bei 70° bildet sich neben unverändertem Urethan *Allophansäureester*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, analog der B. desselben Körpers aus Thionylchlorid und Urethan. Ähnlich verläuft die Rk. bei 80° im geschlossenen Rohr; es bildet sich unter Abspaltung von Chloräthyl ebenfalls Allophansäureester. — Dagegen gelang es dem Vf., durch Einw. von Sulfurylchlorid auf die Na-Verb. des Urethans, $NHNa \cdot CO_2C_2H_5$, ein Sulfourethan gemäfs folgender Gleichung zu erhalten:

$$SO_2Cl_2 + 2NaHN \cdot CO_2C_2H_5 = SO_2 : (NHCO_2C_2H_5)_2 + 2NaCl.$$

Da dasselbe jedoch nicht in Sulfamid überführbar ist, glaubt Vf., dafs das Sulfourethan gemäfs einer tautomeren Formel für gewisse Säureamide, R·C(OR): NH, anders konstituiert ist:

$$\text{I.} \quad \begin{matrix} NH : C \cdot (O) \cdot OC_2H_5 \\ | \\ SO_2 \\ | \\ NH : C \cdot (O) \cdot OC_2H_5 \end{matrix} .$$

Zur Darstellung des *Sulfourethans*, $C_6H_{12}O_6N_2S$, löst man metallisches Na in einer benzolischen Urethanlsg. und läfst Sulfurylchlorid unter Wasserkühlung einwirken. Das nach einiger Zeit abgeschiedene gallertartige Reaktionsprod. wird mit A. ausgekocht. Aus der benzolischen Mutterlauge erhält man geringe Mengen eines esterartig riechenden Öles. Glasglänzende Krystalle vom F. 171°. Ll. in h. W. unter teilweiser Zers. Wl. in k. W. und Bzl. Na-Salz, $SO_2:(NNa \cdot CO_2C_2H_5)_2$, durch Zusammengiefsen einer alkoh. Sulfourethanlsg. und alkoh. Natron. Langgestreckte Krystalle aus W. K-Salz, $SO_6N_2C_6H_{10}K$. Krystallbüschel. — Bei Wiederholung dieses Darstellungsverf., wobei die benzolische Lsg. zum Sieden erhitzt wurde, passierte es dem Vf. gelegentlich, an Stelle des erwarteten Sulfourethans nur Allophansäureester zu erhalten. Das hatte seinen Grund in der Anwendung von Bzl., während KRAFFT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2785) zur Darst. des Na-Urethans Ä. als Lösungsmittel vorschreibt. Bei der Siedetemperatur des Bzl. wirkt Na auf Urethan hauptsächlich im Sinne der Gleichung:

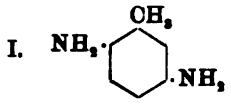
$$2NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + Na_2 = NH_2 \cdot CO \cdot N \cdot Na \cdot CO_2 \cdot Na + C_2H_5OH.$$

Dinatriumsalz der *Allophansäure*, $C_2H_2N_2O_3Na_2$. Krystalle aus wenig sd. W. Ll. in W. Die wss. Lsg. riecht nach NH_3; spaltet beim Zusatz von SS. sofort CO_2 ab. — Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Urethan in benzolischer Lsg. gelang es einige Male, ein Zwischenprod. zu erhalten, das sich als Gallerte abschied. Durch HCl-Gas wurde es in NaCl und Sulfourethan zerlegt. — Vf. hat dann noch andere Urethane und ähnliche Verbb. untersucht. Aus Nitrourethankalium, in Bzl. suspendiert, und Sulfurylchlorid erhält man nach 1 Stunde freies *Nitrourethan*. Amidosulfonsäure, $NH_2 \cdot SO_3H$, sowie Amidophosphorsäurediphenylester, $NH_2 \cdot PO \cdot O(C_6H_5)_2$, reagieren nicht mit Sulfurylchlorid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 776—82. 22/2. [30/1.] Bern. Anorg. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

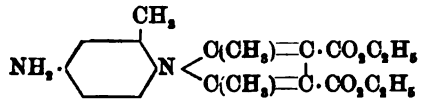
W. Marckwald. *Über die Stereochemie des Benzols*. Die soeben erschienene Publikation GRAEBE's (S. 632) veranlafst den Vf., auf seine früheren Arbeiten über die Benzoltheorie, namentlich auf seine in der AHRENS'schen Sammlung (**2**. 1. [1897]) enthaltene Abhandlung hinzuweisen, durch welche er bewiesen zu haben glaubt, dafs alle Raumformeln des Benzols, welche nicht die Schwerpunkte sämtlicher Atome des Benzolmoleküls in einer Ebene gelagert erscheinen lassen, auf Grund der stereochemischen Hypothese selbst zu verwerfen sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 703. 22/2. [13/2.] Berlin.) STELZNER.

Carl Bülow und **Georg List**, *Über die relative Basicitätsdifferenz der beiden Amidogruppen substituierter Diamine*. III. p-Toluylendiamin, $[CH_3 : NH_2 : NH_2 =$

1 : 2 : 5]. Die seitherigen Unterss. in diesem Sinne (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2364; **35**. 185; C. **1900**. II. 850; **1902**. I. 415) haben ergeben, daſs in einfach methylierten Diaminen die zum Methyl paraständige Amidogruppe reaktionsfähiger ist, als die ortho- oder metaständige. Die Vff. haben nun das in der Überschrift genannte Diamin (I.), das zum Methyl eine ortho- und eine metaständige Amidogruppe enthält, in den Bereich ihrer Unterss. gezogen. Wie bei den früheren Versa. wurde auch hier Diacetbernsteinsäureester als spezifisches Reagens benutzt. Das fragliche p-Toluylendiamin liefert nun unter geeigneten Bedingungen mit einem Molekül dieses Esters ein Kondensationsprod., welches, entamidiert, ein Tolylderivat lieferte, das sich mit einem aus o-Toluidin und dem genannten 1,4-Diketon synthetisch dargestellten Prod. identisch erwies. Dem Kondensationsprod. aus p-Toluylendiamin muſste demnach die Formel II. zukommen, womit ferner erwiesen ist, daſs im p-Toluylendiamin die



I.



II.

orthoständige Amidogruppe eine stärkere Basicität besitzt, als die metaständige. Auſserdem aber verbindet sich das genannte Diamin auch mit 2 Molekülen Diacetbernsteinsäureester zum p-Toluylendis[2,5-dimethyl-3,4-dicarbonsäureester].

Experimenteller Teil. *p-Toluylen-dis[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester]*, $C_{31}H_{38}O_8N_2$. Man kocht 4 g Toluylendiaminchlorhydrat, nach Beilstein u. Kuhlberg (Liebig's Ann. **158**. 352) dargestellt, mit 10,4 g Diacetbernsteinsäureester wasserhaltigem A. und Na-Acetat (zum Abstumpfen der S.) 2 Stdn. Das mit W. ausgefällte Kondensationsprod. wird in Ä. aufgenommen; die äther. Lsg. wird der Reihe nach mit W., $^1/_2$%ig. HCl und verd. Sodalsg. u. W. durchgeschüttelt. Feine Schuppen aus verd. A.; F. 134°; zeigt mit dem Fichtenspan die Pyrrolrk. Er geht durch Verseifung mit 20%ig. methylalkoh. Kali etc. über in die *p-Toluylen-dis[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure]*, $C_{28}H_{22}O_8N_2$. Krystalle aus verd. A.; F. 275° unter Abspaltung von CO_2. Saures Ag-Salz, $C_{28}H_{20}O_8N_2Ag_2$, rötlichweiſses, ziemlich lichtbeständiges Pulver; l. in NH_3 und KCN-Lsg. Die beiden Ag-Atome befinden sich in verschiedenen Pyrrolringen. Durch Titration mit $^1/_{10}$n. Kali und Phenolphtaleïn sind nur zwei Carboxylgruppen annähernd titrierbar. — *m-Amido-o-tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester* (II.), $C_{19}H_{24}O_4N_2$. Molekulare Mengen der Komponenten erhitzt man in wss.-alkoh. Lsg. kurze Zeit auf 40—50° und läſst noch vier Tage bei Winterkälte stehen. Durch W. wird das Kondensationsprod. ausgefällt. — Lange Nadeln aus A.; F. 105—106°; ll. in organischen Mitteln; l. in 20%ig. HCl in der Wärme; zeigt die Fichtenspanreaktion. Die diazotierte Lsg. giebt mit 2-Naphtol-3,6-disulfosäure einen roten Azofarbstoff. — Durch Entamidierung (Diazotieren des Esters und Zusammenbringen der Diazoniumlsg. mit wss. NaOH-, bezw. alkal. Zinnoxydullsg. bei +5°) und Verseifen des harzigen Reaktionsprod. mit methylalkoh. Kali, Ansäuern mit Essigsäure und HCl erhält man die *o-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure*, $C_{15}H_{15}O_4N$; schwach gelbliche Krystalle aus A.; F. 203—204° unter Zers.; ll. in Ä., A., Eg.; schwerer in Bzl. Saures Ag-Salz, $C_{15}H_{14}O_4NAg$, bräunliches Pulver, unl. in den gebräuchlichen Mitteln, l. in NH_3 und KCN-Lsg.

Kondensation von o-Toluidin und Diacetbernsteinsäureäthylester. Man kocht molekulare Mengen der beiden Verbb., in Eg. und W. gelöst, 3 Stunden, verd. mit W. und kocht nochmals 2 Stdn. Das ölige Kondensationsprod. wird nach dem Behandeln mit W., HCl und Sodalsg. mit methylalkoh. Kali verseift, wodurch man o-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-carbonsäure erhält, die mit dem „entamidierten Prod." (vgl. oben) identisch ist.

Kondensation von m-Toluidin mit Diacetbernsteinsäureester. Man

erhält in analoger Weise *m-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure*, $C_{15}H_{15}O_4N$, F. 222—223° unter Zers.; all. — Saures Ag-Salz, $C_{15}H_{14}O_4NAg$. Ziemlich lichtbeständig. — *m-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol*, $C_{13}H_{15}N$, entsteht durch Dest. (zwischen 220—225° bei 660 mm) der letzteren S. Krystalle aus Ä.; F. 53°; ll. in den gebräuchlichen Mitteln; reist zum Niesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 681—88. 22/2. [3/2.] Tübingen. Chem. Inst.) HÖNIGSBERGER.

Emilio Gabutti, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Nitrate des Phenylendiamins*. Vers., nach dem Vorgang von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 401) aus den Nitraten von Phenylendiamin mittels Acetanhydrid die entsprechenden Nitrophenylendiamine zu erhalten, verliefen bei der m-Verb. ergebnislos. Das bisher nicht beschriebene, aus der wss. Lsg. seines Chlorhydrats mittels $AgNO_3$ erhältliche *Nitrat des m-Phenylendiamins*, $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HNO_3$, bildet grofse, glänzende, farblose Krystalle, ll. in W. und A., am Licht sich verändernd. Bei Einw. von $AlCl_3$ auf die alkoh. Lsg. desselben erhielt Vf. in der Wärme einen rotbraunen Nd., aus dem sich mittels Ä. ein dichtes, schwach gelb gefärbtes Öl von charakteristischem, nicht angenehmem Geruch u. von stark saurer Rk., unl. in W., in geringen Mengen extrahieren liefs. Kp. 90°; doch explodiert der Körper äufserst heftig ohne ersichtliche Ursache. In anbetracht ihrer Eigenschaften und ihrer durch die Analyse ermittelten Zus. erscheint die neue Verb. als ein *Nitrophenylendiamin* der Formel $C_6H_4(NH \cdot NO_2)_2$[1,3], d. h. sie enthält anscheinend die NO_2-Gruppen nicht direkt an den Benzolkern gebunden. (L'Orosi **24**. 366—68. November 1901. Siena. K. Chem. pharmaceut. Institut.) ROTH.

René Tordoir, *Über verschiedene Aminalkohole mit* C_4 *und* C_5. (Vgl. PEETERS, Bull. Acad. roy. Belgique **1901**. 9; C. **1901**. I. 819.) I. *n-Butanolamin-1,2*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2NH_2$. Dasselbe wurde durch Reduktion des entsprechenden *sekundären Nitrobutanols*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(NO_2)$, Kp_{767}. 204° unter geringer Zers., einmal mittels Aluminiumamalgam in alkoh.-wss. Lsg. (Ausbeute bis 55% der theoretischen), sowie mittels Zinn und verd. HCl (Ausbeute nicht über 7%) dargestellt. Farblose, unangenehm riechende Fl., Kp_{755}. 172°, D^{17}. 0,027. DD. bei Kp. des Anilins 2,62, ber. 3,07. Refraktionsindex 1,4772. Ll. in W. unter Erwärmen, wobei es, wie auch an der Luft, in ein *Hydrat* übergeht, das sich mittels K_2CO_3 als viskose, dichte Fl. abscheiden läfst. Mit Benzoylchlorid im Überschufs liefert das Butanolamin bei Ggw. von NaOH ein *Dibenzoylprodukt*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot COC_6H_5) \cdot CH_2(NH \cdot COC_6H_5)$, leichte, glänzende Blättchen, F. 107°, unl. in W., ll. in A., mit Pikrolonsäure, dem Reaktiv von KNORR, ein gelbes *Salz*, seidenartige Nadeln, bei 230° sich zers., unl. in W., mit Phenylsenföl einen *Oxbutylthioharnstoff*, $CS(NHC_6H_5) \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3]$, aus A. kleine Prismen, F. 102°, mit Pikrinsäure ein Pikrat, grofse, gelbe Krystalle, gegen 130° sich zers., mit Oxalsäure ein neutrales *Oxalat*, amorphes, weifses Salz, F. 193°, und schliefslich mit Oxalsäureäthylester ein *Dioxbutyloxamid*, $C_4H_8(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_4H_8(OH)$, aus A. Blättchen, F. 198°.

II. *n-Disekundäres Pentanolamin-2,3*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. Dasselbe entsteht aus dem entsprechenden n-disekundären Nitropentanol-2,3 mittels Aluminiumamalgam in keiner guten Ausbeute. Farblose, unangenehm riechende Fl., Kp_{760}. 174°. D^{17}. 0,911. Refraktionsindex (mit dem App. von PULFRICH) 1,4458. *Dibenzoylderivat*, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot COC_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)CH_2 \cdot CH_3$, Blättchen, F. 122°, unl. in W., l. in A. und Ä. Mit Pikrolonsäure liefert auch das Pentanolamin in alkoh. Lsg. eine *Verbindung*, gelbe, glänzende Nadeln, F. fast ohne Zers. 215°.

Zum Schlufs weist Vf. auf Siedepunktregelmäfsigkeiten bei den betreffenden homologen Alkoholaminen hin. (Bull. Acad. roy. Belgique **1901**. 695—702. Löwen. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH.

Paul Stiénon, *Über verschiedene Aminalkohole mit C_4 und C_5.* (Vgl. vorstehendes Ref.) I. *n-Disekundäres Pentanolamin-2,3*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. B. Durch Reduktion des disekundären Nitropentanols, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, am besten mittels Aluminiumamalgam in W. Farblose Fl., Kp_{765}. 174°. D^{18}. 0,906. Swl. in W., ll. in A. Liefert mit alkoh. Oxalsäure je nach den angewandten Verhältnissen ein saures *Salz*, F. 204°, bezw. ein neutrales Salz der Formel $2[CO(OH) \cdot NH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3)(CHOH \cdot CH_3)]$, F. 166°. — II. *n-Primäres Butanolamin-1,2*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2OH$. B. In nur geringer Ausbeute durch Reduktion des primären Nitrobutanols, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2OH$, mittels Sn + HCl, bezw. in etwas besserer Ausbeute mittels Aluminiumamalgam bei Ggw. von W. Fl., Kp. 172—174°. — *Neutrales Oxalat*, $2[COOH \cdot NH_2 \cdot CH(CH_2OH)(CH_2 \cdot CH_3)]$, weifser, amorpher Nd., F. 176°. — Aus den bisherigen Unterss. ergiebt sich, dafs bei Ersatz eines H in einer der CH_2-Gruppen des Äthanolamins durch C_2H_5 der Kp. nicht verändert, bei Ersatz durch CH_3 um 10° etwa erniedrigt wird, und dafs eine gleiche Siedepunktsdifferenz in den Siedepunkten bei zwei benachbarten homologen Verbb. sich findet. (Bull. Acad. roy. Belgique **1901**. 703—8. [30/11. 1901.] Löwen. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH.

Eug. Bamberger und **Michael Vuk**, *Über die Oxydation des Methyl- und Äthylanilins.* Bei der Oxydation des *Monomethylanilins* mit Wasserstoffsuperoxyd werden Nitrobenzol, Azobenzol und Azoxybenzol erhalten. Bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure (CARO's Reagens) gelang es, auch die primären Prodd. der Oxydation zu fassen; es wurden aufgefunden: 1. *Phenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$, 2. *Nitrosobenzol*, $C_6H_5 \cdot NO$, 3. *Nitrobenzol*, $C_6H_5 \cdot NO_2$, 4. *Azobenzol*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, 5. *Azoxybenzol*, $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$, 6. *Formaldehyd*, CH_2O, 7. *Methylendiphenylhydroxylamin*, $CH_2[N(OH) \cdot C_6H_5]_2$, 8. *Diphenyloxyformamidin*, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$, 9. *Formylphenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CHO$. Bezüglich des genetischen Zusammenhangs dieser Verbb. sei auf die Ausführungen der Vff. verwiesen. Die Entstehung des Azobenzols erklären die Vff. aus der Einw. von Nitrosobenzol auf noch nicht verändertes Methylanilin, und sie zeigen durch einen Sonderversuch, dafs diese beiden Körper in der That unter B. von Azobenzol reagieren.

Äthylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$, lieferte bei der Oxydation mit H_2O_2 *Nitro-*, *Azoxy-* und *Azobenzol*; mit Sulfomonopersäure wurde aufserdem *Nitrosobenzol* und wahrscheinlich *Acetylphenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 703—14. 22/2. [3/2.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger und **Fred. Tschirner**, *Oxydation des Methylendianilids.* Die Oxydation des *Methylendianilids*, $CH_2(NH \cdot C_6H_5)_2$, mit Sulfomonopersäure führte zu folgenden Verbb.: 1. *Nitrosobenzol*, 2. *Nitrobenzol*, 3. *Azoxybenzol*, 4. *Kohlendioxyd*, 5. *Ameisensäure*, 6. *Anilin*, 7. *Anhydro-p-hydroxylaminobenzylalkohol*, 8. *Diphenylformamidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, 9. *Diphenyloxyformamidin*, $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, 10. *p-Nitrophenol*, 11. *o-Nitrophenol* (?), 12. *p-Amidobenzaldehyd* (?), 13. *N-Formylphenylhydroxylamin* (?).

Die Konstitution des Diphenyloxyformamidins, $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, ergiebt sich aus folgendem Verhalten: 1. Die Verb. liefert bei der Oxydation Nitrosobenzol. 2. Durch kochendes W. wird sie in Anilin und Formylhydroxylamin zerlegt. 3. Heifse verd. Schwefelsäure hydrolysiert zu Ameisensäure, Anilin und p-Aminophenol (dem Umlagerungsprod. des Phenylhydroxylamins). In Übereinstimmung damit steht auch eine fernere Bildungsweise des Diphenyloxyformamidins; die Substanz entsteht durch Anhydrisierung des *Methylendiphenylhydroxylamins*, $CH_2[N(OH) \cdot C_6H_5]_2$, mittels wasserfreien Kupfersulfats:

$$CH_2 \begin{<} {N(OH) \cdot C_6H_5 \atop N(OH) \cdot C_6H_5} - H_2O = CH \begin{<} {N(OH) \cdot C_6H_5 \atop N \cdot C_6H_5}.$$

Diphenyloxyformamidin, $C_{13}H_{12}ON_2$, bildet weiße Nadeln oder Blättchen, welche bei 126—127° zu einer rotbraunen Fl. schm. und in PAe. und k. W. wl., sonst ll. sind. Es bildet ein Hydrat von der Zus. $C_{13}H_{12}ON_2 + H_2O$, welches gegen 94—95° schm. und bei längerem Verweilen im Vakuumexsikkator in die wasserfreie Substanz übergeht. Das Diphenyloxyformamidin ist in verd. Mineralsäuren ll.; durch überschüssige SS. werden die betreffenden Salze krystallinisch gefällt. Charakteristisch ist das Kupfersalz des Diphenylformamidins, $Cu[O \cdot N(C_6H_5) \cdot CH : N \cdot C_6H_5]_2$, welches sich auf Zusatz von alkoh. Kupferacetat zur alkoh. oder äth. Lsg. der Base in bräunlichroten, verfilzten Krystallen ausscheidet; F. 240—241° (unkorr.); ll. in Aceton, Chlf., Xylol. Eisenchlorid erzeugt in der Lsg. des Diphenyloxyformamidins eine indigoblaue, bei Zusatz von mehr $FeCl_3$ grün werdende Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 714—30. 22/2. [3/2.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger, *Über die Einwirkung von alkoholischem Kali und von Formaldehyd auf Nitrosobenzol.* Äthylalkoh. Kali reduziert Nitrosobzl. schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Azoxybenzol. Nitrobenzol und hydroxyliertes Azoxy- u. Azobenzol tritt bei der Rk. nicht auf; dagegen bildet sich als Nebenprod. *Formyl-β-phenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot CHO$. Der Vf. nimmt an, daſs das Nitrosobenzol den Äthylalkohol zu Formaldehyd oxydiert und dieser sich an noch unverändertes Nitrosobenzol aldolartig anlagert, ein Vorgang, der durch einen Sondervers. in der That bewerkstelligt wurde. Bei Anwendung methylalkoholischen Kalis wurde indessen aus Nitrobenzol kein Formylphenylhydroxylamin erhalten.

Das *Formylphenylhydroxylamin*, $C_7H_7O_2N$, welches auch aus Phenylhydroxylamin und Ameisensäure erhältlich ist, krystallisiert in Platten oder Nadeln vom F. 70—71°; swl. in PAe., zl. in k. W., ll. in A., Ä., Chlf., h. W. Das Cu-Salz, $Cu[O \cdot N(CHO) \cdot C_6H_5]_2$, bildet graugrüne Nadeln, die bei raschem Erhitzen den F. 229,5—230° (unkorr.) zeigen u. in A. u. W. wl. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 732—38. 22/2. [3/2.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger und **Johannes Frei**, *Über Alkylierung des Phenylazoacetaldoxims.* Wenn *Phenylazoacetaldoxim*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$, mit Diazomethan oder das Na-Salz mit Jodmethyl methyliert wird, so bildet sich der *N-Methyläther*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{O}{\overset{\frown}{C(CH_3)}} \cdot N \cdot CH_3$, als Hauptprod. und in geringer Menge der *o-Methyläther*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:NO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. Bei der Wechselwirkung zwischen Phenylazoacetaldoximsilber und Jodmethyl entsteht ausschlieſslich der O-Methyläther. Die Konstitution des N-Äthers ergiebt sich aus folgendem: 1. Der negative Ausfall der Methoxylbestimmung nach ZEISEL beweist die Abwesenheit der $CH_3 \cdot O$-Gruppe. — 2. Das Methyl ist nicht mit Phenylimid verbunden; denn bei der Reduktion tritt weder Methylanilin, noch Methylphenylhydrazin als Reaktionsprodukt auf. Bei der Einw. von Natriummethylat geht der N-Äther in *1-Phenyl-3-methyltriazol*, $C_9H_9N_3$, über:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{O}{\overset{\frown}{C(CH_3)}} \cdot N \cdot CH_3 \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_3 \cdot C & \text{———} & N \\ \| & & | \\ N & \text{—} & N(C_6H_5) \text{—} CH \end{matrix}.$$

Der O-Methyläther wird durch Natriummethylat nicht verändert. Die Anwesenheit der Methoxylgruppe läſst sich nach der ZEISEL'schen Methode nachweisen. Gegen konz. Salzsäure verhält sich der O-Äther ganz analog seiner Stammsubstanz, indem er wie diese 1 Mol. HCl aufnimmt unter B. einer gechlorten Hydrazobase:

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} N \cdot O \cdot CH_3 \\ \| \\ N : N \cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow CH_3 \cdot C \begin{matrix} N \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \end{matrix}.$$

Eisenchlorid oder Luftsauerstoff oxydiert den Hydrazokörper zu dem nicht basi-

schen *Chlorphenylazoacetaldoximmethyläther*, $C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH_3$. Analoges Verhalten zeigen auch der O-Äthyläther und O-Isopropyläther des Phenylazoacetaldoxims.

Phenylazoacetaldoxim-N-methyläther, $C_6H_5\cdot N:N\cdot \overset{O}{\overbrace{C(CH_3)\cdot N}}\cdot CH_3$. Orangefarbene Nadeln, F. 96—96,5°; ll. in A., Ä., Bzl., zl. in h. W. Ziemlich flüchtig mit Wasserdampf. In konz. Salzsäure mit dunkelroter Farbe l. — *Phenylazoacetaldoxim-O-methyläther*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH_3$. Orangerotes Öl, das in der Kältemischung krystallinisch erstarrt; sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Ll. in organ. Mitteln, swl. in W. — *Chlorhydrat des p-Chlorphenylhydrazoacetaldoxim-O-methyläthers*, $C_9H_{12}ON_3Cl\cdot HCl$. Blättchen, ll. in W.; die Lsg. wird infolge von Oxydation schnell trübe. Die aus dem Salz durch Kaliumacetat abgeschiedene Base oxydiert sich beim Stehen an der Luft zu *p-Chlorphenylazoacetaldoxim-O-methyläther*, $C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH_3$ (orangefarbene Nadeln; F. 75,5—76°). — *Phenylazoacetaldoxim-o-äthyläther*, $C_{10}H_{13}ON_3$, bildet orangegelbe Blätter vom F. 39—39,5°; in organ. Mitteln ll.; leicht flüchtig mit Wasserdampf. — *Phenylazoacetaldoxim-O-isopropyläther*, $C_{11}H_{15}ON_3$. Hellrotes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 746—56. 22/2. [10/2.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Edgar Wedekind, *Beobachtungen über einfache und doppelte Dissociation bei quartären Ammoniumsalzen.* Asymmetrische quartäre Ammoniumsalze erleiden beim Erwärmen ihrer wss. Lsgg. (vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3563; C. **1900**. I. 287) eine hydrolytische Spaltung in der Art, daſs unter gleichzeitiger B. von Halogenwasserstoff und eines A. tertiäre Basen entstehen. Hierbei reagieren die Chloride am leichtesten, die Bromide schwerer und die wl. Jodide fast gar nicht. Letztere werden dagegen von sd. W. partiell unter Abspaltung des kohlenstoffreichsten Radikals als Alkyljodid dissociiert. Dieser Vorgang tritt in noch stärkerem Maſse beim Erhitzen der trockenen Substanzen ein; werden asymmetrische Jodide unter vermindertem Druck destilliert, so vereinigt sich ein Teil der Spaltstücke wieder zu dem ursprünglichen Salz. *α*- und (etwas schwerer auch das) *β-Methylallylphenylbenzylammoniumjodid* zerfielen bei der Dest. unter 50 mm Druck partiell unter B. von *Benzyljodid:*

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!\underset{\underset{J}{|}}{N}\!<\!\begin{matrix}C_3H_5\\CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!N\cdot C_3H_5 + C_6H_5\cdot CH_2\cdot J.$$

Dieser Zerfall, welcher auch bei längerem Kochen mit W. eintritt, vereitelte die Bestimmung der Molekulargewichte des *α*-Jodids in wss. Lsg.

Ein Teil der *Ammoniumessigsäureester*, $(R)_3N(CH_2\cdot COOR)\cdot Hlg$. (Vf., LIEBIG's Ann. **318**. 109; Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 178; C. **1901**. II. 882; **1902**. I. 428) zeigt beim Erhitzen ein eigenartiges Verhalten: Nach erfolgter Schmelzung erstarren die Salze wieder, um sich erst bei höherer Temperatur von neuem zu verflüssigen. Infolge einer *„doppelten Dissociation"* wird das Jodid in zweifacher Richtung, der *N*-Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureester z. B. wie folgt:

$$2\,C_9H_{10}N\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CO_2C_2H_5\\J\\CH_3\end{matrix} \begin{matrix}\nearrow C_9H_{10}N\cdot CH_3 + J\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5\\ \swarrow\!\!\nearrow\\ \searrow CH_3J + C_9H_{10}N\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5\end{matrix},$$

gespalten. — Analog verhalten sich die Jodessigesteradditionsprodd. der tertiären Aniline; der Dimethylphenylammoniumjodidessigsäureäthylester beispielsweise zers. sich beim Schmelzen wie folgt:

$$2(C_6H_5)(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 =$$
$$[(C_6H_5)(CH_3)_2NJ + CH_2J] + J\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 + (C_6H_5)(CH_3)N\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5.$$

Das in diesen Fällen frei werdende Jodmethyl vereinigt sich, trotz der oberhalb 100° liegenden Reaktionstemperatur, mit der gleichzeitig entstandenen Tertiärbase zu einem quartären Ammoniumjodid. Die Grenze dieser Vereinigung scheint jedoch bei einer Zersetzungstemperatur von etwa 135° zu liegen u. auch an das Vorhandensein von Methylgruppen gebunden zu sein. Die bisher erhaltenen Dissociationsprodd. sind ausschließlich Jodmethylate methylhaltiger Tertiärbasen; Tripropylammoniumjodidessigsäuremethylester, welcher sich erst bei 173—175° zers., lieferte kein quartäres Jodid. Auch wenn man den Essigesterrest durch eine andere sauerstoffhaltige Kette, z. B. Phenacyl, $\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, ersetzt, bildet sich kein Umwandlungsprod. Quartäre Jodessigestersalze mit tertiären Basen vom Typus des Chinolins oder Pyridins können eine derartige Doppeldissociation natürlich überhaupt nicht erleiden.

Der schon früher beschriebene *Dimethylphenylammoniumjodidessigsäureäthylester* scheidet sich aus W. in prachtvollen rhombischen Krystallen ab, die von A. Fock gemessen wurden. — Der analoge *Methylester*, $(CH_3)_2(C_6H_5)N(CH_2\cdot COOCH_3)\cdot J$, bildet sich aus Dimethylanilin und Jodessigsäuremethylester in etwa 30 Stdn.; beim Umkrystallisieren aus W. scheiden sich zunächst rotbraune Prismen (eines Jodadditionsprod.?) ab, dann erstarrt das Ganze zu einem Brei farbloser Krystalle des Esters $C_{11}H_{16}O_2NJ$. Gelbliche, trikline Kryställchen aus A.-Ä., die sich bei 104—105° zers. — Als die Ester $^3/_4$ Stdn. auf 125—130°, dann noch kurze Zeit auf 140° erhitzt wurden, entstand ein öldurchtränkter Krystallbrei, aus welchem das *Trimethylphenylammoniumjodid* leicht zu isolieren war. — *Dimethyl-p-tolylammoniumjodidessigsäuremethylester*, $C_{12}H_{18}O_2NJ$, aus Dimethyl-p-toluidin u. Jodessigsäuremethylester; große, klare, monokline, bald porzellanartig werdende oder trikline, klar bleibende Krystalle aus W., die gegen 120° erweichen und sich bei 124—125° zers. — Nebenprod. ist ein brauner krystallinischer Körper vom Zersetzungspunkt ca. 120°. — Durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen des Esters auf 130—140° wurde *Trimethyl-p-tolylammoniumjodid*, $C_{10}H_{16}NJ$, erhalten, das auch aus Dimethyl-p-toluidin und Jodmethyl in Ä. dargestellt wurde; blätterige Krystalle aus A., die sich bei 216—220° verflüchtigen. — Als der *N-Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureäthylester* $^1/_2$ Stunde auf 120° erwärmt wurde, entstand mit Jodessigester durchtränktes *Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid (Kairolinjodmethylat)*, $C_{11}H_{16}NJ$, das auch aus Kairolin und Jodmethyl in Ä. synthetisiert wurde; Nädelchen aus A.-Ä.; F. 176°; zers. sich einige Grade höher unter Gasentw. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{16}NCl)_2PtCl_4$. Rotgelbe, glänzende Täfelchen aus W.; F. 216°. — Der *Tripropylammoniumjodidessigsäuremethylester*, $(C_3H_7)_3N(CH_2\cdot COOCH_3)\cdot J$, aus Tripropylamin u. Jodessigsäuremethylester, krystallisiert aus A.-Ä. in Blättchen, aus W. in großen, gelblichen, rhombischen Prismen, die bei 173—174° schm., bei höherer Temperatur sd., sich jedoch nicht in *Tetrapropylammoniumjodid*, $(C_3H_7)_4N\cdot J$, umwandeln. — Letzteres, aus Tripropylamin und Propyljodid bereitet, zersetzt sich gegen 280°. — *Tripropylaminjodmethylat*, $(C_3H_7)_3(CH_3)N\cdot J$. Glänzende Blättchen aus A.-Ä.; zers. sich bei 207—208°. — Pyridin und Jodessigester wirken unverd. mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein; vermischt man jedoch die gekühlten alkoh. Lagg., so bildet sich innerhalb einiger Stunden ein braunes Krystallmagma, welches den *Pyridiniumjodidessigsäuremethylester*, $C_5H_5N\cdot(CH_2\cdot COOCH_3)\cdot J$, sowie dessen *Dijodid*, $C_8H_{10}O_2NJ\cdot J_2$, enthält, die durch W. getrennt werden können. Farblose, in W. sll. Kryställchen vom F. 144—145° unter Zers., bezw. bronzebraune Blättchen aus A., die sich bei 102—104° zers. Das sehr beständige Jodadditionsprod. entstand auch, als man eine Jodlag. zur was. Lag. des farblosen Esters zutropfen ließ. — *Dimethylphenylphenacylammoniumbromid*, $(CH_3)_2\cdot(C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO)N\cdot Br$, aus Dimethylanilin und ω-Bromacetophenon; hygro-

kopische Krystalle aus A.-Ä., die gegen 115° sintern und zwischen 125—128° schm. — *Methyläthyl-p-tolylphenacylammoniumbromid*, $(CH_3)(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_4)(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)N \cdot Br$, wurde durch gelindes Erwärmen von Methyläthyl-p-toluidin und Phenacylbromid dargestellt; Nadeln aus A.-Ä.; F. 116—117°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 766—76. 22/2. [3/2.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

G. Favrel, *Einwirkung der Cyanessigester und ihrer Substitutionsderivate auf Diazo- und Tetrazochloride.* In einer früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 116; C. **98**. I. 479) hat Vf. die Einw. von Tetrazochloriden auf Cyanessigester studiert. Durch W. LAX (J. pr. Chem. **63**. 1; C. **1901**. I. 570) wurde entdeckt, daſs die bei dieser Rk. entstehenden Verbb. in zwei Modifikationen existieren. Die vom Vf. in der ersten Arbeit beschriebenen Verbb. sind die Ester der β-Reihe. Gleichzeitig mit LAX (l. c.) hat Vf. auch die Ester der α-Reihe entdeckt, und zwar bei dem Vers., Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf die Lagg. der Na-Salze der Ester einwirken zu lassen. In der vorliegenden Arbeit berichtet Vf. über eine Unters. dieser beiden Reihen und kommt zu folgenden Schlüssen: die Cyanessigester geben mit Tetrazochloriden Verbb., welche in zwei isomeren Reihen existieren. Die Verbb. der β-Reihe werden erhalten, wenn man die alkal. Lagg. mit CO_2 fällt, desgl. beim Lösen der α-Ester in Verbb. mit hohem Kp. Die unbeständigen α-Ester entstehen beim Fällen der alkal. Lagg. der α- oder β-Ester mit HCl, Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid.

Experimentelles. *Diphenyldihydrazoncyanessigsäureäthylester*, $C_{22}H_{20}O_4N_6$ = $(CO_2C_2H_5)(CN)C:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CN)(CO_2C_2H_5)$. Darst.: 9,2 g Benzidin werden in 25 ccm HCl und 500 ccm H_2O gel., allmählich mit 100 ccm n. Natriumnitritlsg. und dann mit 11,3 g Cyanessigsäureäthylester u. verd. NaOH versetzt. Der beim Ansäuern mit HCl entstehende Nd., ein gelbes, unl. Pulver, wird aus sd. Anilin oder Nitrobzl. umkrystallisiert, rötliche Nadeln, F. 204—206°. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$HO \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot OH + 2CN \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 = 2H_2O + (CO_2C_2H_5)(CN)C:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CN)(CO_2C_2H_5).$$

Wird die Na-Verb. dieser beständigen β-Verb. in verd. A. gel. und mit einer äther. Lsg. von Benzoylchlorid versetzt, so entsteht ein Nd., welcher aber nicht die Benzoylverb., sondern die unbeständige α-Verb. ist, F. 234°. Wird die Na-Verb. dieses Esters mit CO_2 behandelt, so entsteht der beständige β-Ester, F. 204—206°. — Na-Salz des Diphenyldihydrazoncyanessigsäureäthylesters, $C_{22}H_{18}O_4N_6Na_2$ = $(CO_2C_2H_5)(CN)C:N \cdot N(Na)C_6H_4 \cdot C_6H_4N(Na) \cdot N:C(CN)(CO_2C_2H_5)$, rotgelbes Pulver, l. in Aceton, aus welchem das Salz in rötlichen Krystallen sich ausscheidet. Die wss. alkoh. Lsg. des Na-Salzes giebt mit Metallsalzen Ndd., unl. in W. — Ag-Salz, braunes, amorphes Pulver.

Diphenyldimethylhydrazoncyanessigsäureäthylester, $C_{24}H_{24}O_4N_6$ = $(CO_2C_2H_5) \cdot (CN)C:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:C(CN)(CO_2C_2H_5)$. Darst.: Durch Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz des vorigen Esters; gelbe Blättchen, F. 210—212°. Der Diphenyldimethylhydrazoncyanessigsäureester giebt beim Erhitzen mit 20%ig. wss. NaOH-Lsg. weder Benzidin, noch s. Dimethylbenzidin. Beim Erhitzen mit HCl auf 210—220° entsteht eine Base von einer ähnlichen Zus. wie s. Dimethylbenzidin, aber von anderen Eigenschaften; F. 118°. Da die Base, mit p-Nitrobenzaldehyd kondensiert, eine Verb., F. 230—232°, giebt, so scheint sie eher mit o-Tolidin identisch zu sein. Es müſste also eine Wanderung der CH_3-Gruppe in den Kern stattgefunden haben.

Diphenyldiäthylhydrazoncyanessigsäureäthylester, $C_{26}H_{28}O_4N_6$ = $(CO_2C_2H_5)(CN) \cdot C:N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot N:C(CN)(CO_2C_2H_5)$, gelbe Krystalle, F. 144—145°.

Darstellung: Durch Einw. von C_2H_5J auf das Ag-Salz des Diphenyldihydrazoncyanessigsäureäthylesters. — *Diphenyldihydrazonmonobenzoylcyanessigsäureäthylester*, $C_{30}H_{24}O_5N_6 = (CO_2C_2H_5)(CN)C{:}N{\cdot}N(CO{\cdot}C_6H_5){\cdot}C_6H_4{\cdot}C_6H_4{\cdot}NH{\cdot}N{:}C(CN)(CO_2C_2H_5)$. Darst.: 5 g Ag-Salz des Diphenyldihydrazoncyanessigsäureäthylesters werden mit 60 g Xylol und Benzoylchlorid einige Minuten gekocht, F. 198—200°.

Diphenyldihydrazoncyanessigsäuremethylester, $C_{20}H_{16}O_4N_6 = (CO_2CH_3)(CN)C{:}N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_4{\cdot}C_6H_4{\cdot}NH{\cdot}N{:}C(CN)(CO_2CH_3)$. Der α-Ester ist ein gelbes Krystallpulver, F. 270°; der β-Ester, gelbe Krystalle, F. 228—230°, verwandelt sich beim Lösen in sd. Nitrobenzol in den α-Ester. Hier ist der α-Ester beständig, der β-Ester unbeständig. — Na-Salz, $C_{20}H_{14}O_4N_6Na_2$, gelbrote Krystalle, ll. in W., Methylalkohol, Aceton u. Pyridin. — *Diphenyldimethylhydrazoncyanessigsäuremethylester*, $C_{22}H_{20}O_4N_6 = (CO_2CH_3)(CN)C{:}N{\cdot}N(CH_3){\cdot}C_6H_4{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(CH_3){\cdot}N{:}C(CN)(CO_2CH_3)$, gelbes Krystallpulver, F. 276—277°, l. in sd. Bzl. und Anilin.

o-Ditolyldihydrazoncyanessigsäureäthylester, $C_{24}H_{24}O_4N_6 = (CO_2C_2H_5)(CN)C{:}N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_3(CH_3){\cdot}C_6H_3(CH_3){\cdot}NH{\cdot}N{:}C(CN)(CO_2C_2H_5)$. Darst.: Aus Tetrazoditolylchlorid und Cyanessigsäureäthylester. β-Ester: Rote Nadeln, F. 224—226°, identisch mit dem von Lax (l. c.) dargestellten Produkt. Diese Verb. geht beim Lösen in Alkalien und Fällen mit HCl in den α-Ester über (vgl. Favrel, C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 116; C. **98**. II. 479). Na-Salz, $C_{24}H_{22}O_4N_6Na_2$, rötliche Krystalle (aus verd. A.). — Ag-Salz, gelbes Pulver, unl. in W.

o-Ditolyldimethylhydrazoncyanessigsäureäthylester, $C_{28}H_{32}O_4N_6 = (CO_2C_2H_5)(CN){\cdot}C{:}N{\cdot}N(CH_3){\cdot}C_6H_3(CH_3){\cdot}C_6H_3(CH_3){\cdot}N(CH_3){\cdot}N{:}C(CN)(CO_2C_2H_5)$, gelbe Blättchen, F. 220—222°, l. in Bzl. — *o-Ditolyldihydrazonmonobenzoylcyanessigsäureäthylester*, $C_{31}H_{28}O_5N_6 = (CO_2C_2H_5)(CN){\cdot}C{:}N{\cdot}N(CO{\cdot}C_6H_5){\cdot}C_6H_3(CH_3){\cdot}C_6H_3(CH_3){\cdot}NH{\cdot}N{:}C(CN)(CO_2C_2H_5)$, orangefarbene Krystalle, F. 229—230°.

o-Ditolyldihydrazoncyanessigsäuremethylester, $C_{22}H_{20}O_4N_6$. α-Ester: rötliche Krystalle (aus sd. Nitrobzl.), F. 270—272°. β-Ester: gelbes Pulver, F. 225—227°. — Na-Salz, $C_{22}H_{18}O_4N_6Na_2$, rote Krystalle, l. in W., A., Aceton, Pyridin. — *o-Ditolyldimethylhydrazoncyanessigsäuremethylester*, $C_{24}H_{24}O_4N_6 = (CH_3CO_2){\cdot}(CN)C{:}N{\cdot}N(CH_3){\cdot}C_6H_3(CH_3){\cdot}C_6H_3(CH_3){\cdot}N(CH_3){\cdot}N{:}C(CO_2CH_3)(CN)$, gelbe Krystalle (aus sd. Nitrobzl.), F. 266—267°. — *o-Ditolyldihydrazonessigsäure*, $C_{20}H_{16}O_4N_6 = (CO_2H)(CN)C{:}N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_3(CH_3){\cdot}C_6H_3(CH_3){\cdot}NH{\cdot}N{:}C(CO_2CH_3)(CN)$, durch Verseifen des α- und β-Esters mit methylalkoholischem NaOH dargestellt, goldgelbe Blättchen, F. 243—244°.

o-Dianisyldihydrazoncyanessigsäureäthylester, $C_{24}H_{24}O_6N_6 = (CO_2C_2H_5)(CN)C{:}N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_3(OCH_3){\cdot}C_6H_3(OCH_3){\cdot}NH{\cdot}N{:}C(CO_2C_2H_5)(CN)$; α-Ester, F. 175—176°; β-Ester, rote Nadeln (aus w. Anilin), F. 283—284°, unl. in A. und Ä. — Na-Salz, $C_{24}H_{22}O_6N_6Na_2$, l. in W., wenn frisch bereitet. — *o-Dianisyldihydrazoncyanessigsäuremethylester*, $C_{22}H_{20}O_6N_6$; α-Ester, F. 266—268°; β-Ester, gelber Nd., F. 254—255°. — Na-Salz, $C_{22}H_{18}O_6N_6Na_2$, rotes Pulver, wl. in Methylalkohol. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **27**. 104—24. 20/2.) Hesse.

D. Vorländer u. **Felix Meyer**, *Aromatische Diazoniumsalze und ammoniakalische Kupferoxydullösung*. Bei der Bromierung, Sulfurierung und Nitrierung der Benzolsubstitutionsprodukte $C_6H_5{\cdot}E$— haben die Substituenten einen verschiedenen Einfluſs, je nachdem das Element gesättigt oder ungesättigt ist. Zu den Rkk., welche den Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Radikalen erkennen lassen, gehört die der aromatischen Diazoniumsalze mit Kupferoxydullsg. Nach den Unterss. der Vff. wird bei dieser Rk. der Einfluſs von Stellung und Art der Radikale in der Weise bemerkbar, daſs die Aryldiazoniumsalze entweder in Stickstoff und Azoverbb.:

$$2\,Ar{\cdot}N_2{\cdot}OH + H_2 = Ar{\cdot}N{:}N{\cdot}Ar + N_2 + 2H_2O,$$

oder in Stickstoff und Diphenylderivate:

$$2Ar{\cdot}N_2{\cdot}OH + H_2 = Ar{\cdot}Ar + 2N_2 + 2H_2O$$

zerfallen.

Azoverbb. entstehen hauptsächlich aus Anilin *(Azobenzol)*, o-, m- u. p-Toluidin *(o-, m- und p-Azotoluol)*, as. m-Xylidin *(Azo-m-xylol)*, Pseudocumidin *(Azopseudocumol)*, Mesidin *(Azomesitylen)*, o-, m- u. p-Chloranilin *(o,o-, m,m- u. p,p-Dichlorazobenzol)*, p-Bromanilin *(p,p-Dibromazobenzol)*, o-Anisidin *(o-Azoanisol*, F. 153°), p-Amidophenol *(p-Azophenol)*, p-Phenetidin *(p-Azophenetol)*, m- u. p-Amidobenzoësäure und deren Ester (*m-*, resp. *p-Azobenzoësäure* und deren Ester).

Diphenylderivate werden dagegen aus Anthranilsäure, ihrem Methyl- u. Athylester (*Diphensäure*, bezw. deren Ester), o- und p-Nitranilin *(o,o-* und *p,p-Dinitrodiphenyl)* erhalten.

Aufserdem bilden sich die bekannten Zersetzungsprodukte der Diazoniumsalze, z. B. aus Anilin Bzl., Phenol, Diphenyl.

Harzige, amorphe Substanzen entstehen infolge der Zers. der Diazoniumsalze mit wss. NH_3, besonders bei Mangel an Kupferoxydul; in überwiegender Menge erhält man sie bei höher molekularen Aminen, wie Naphtylamin, Benzidin, Amidoazobenzol u. a.

Aus den bisherigen Beobachtungen ist schon zu ersehen, dafs der verschiedenartige Reaktionsverlauf bei den einfachen aromatischen Aminen nicht von der positiven oder negativen, stark oder schwach sauren, sondern von der gesättigten und ungesättigten Natur der Substituenten abhängt, und zwar begünstigen ungesättigte Radikale die B. von Diphenylverbb.

Das Kupferoxydul läfst sich bei dieser Rk. nicht durch andere Reduktionsmittel, wie Kupferpulver, Zinnoxydul oder Ferrohydroxyd, ersetzen. Bei Verwendung von Kupferwasserstoff als Reduktionsmittel anstatt des Kupferoxyduls erhält man aus diazotierter Anthranilsäure sowohl in saurer, wie in ammoniakal. Lsg. Benzoësäure.

Kupferoxydul mufs in ammoniakal. oder in Hydroxylaminlsg. vorhanden sein; Verss. mit einer Suspension von Kupferhydroxydul in NaOH führten nicht zum gleichen Ergebnis. Bei der Darst. der ammoniakal. Kupferoxydullsg. ist Hydroxylamin als Reduktionsmittel durch andere reduzierende Agenzien, wie schweflige S. oder Eisenhydroxydul, ersetzbar. (Liebig's Ann. **320**. 122—44. 13/2. Halle a/S. Chem. Lab. der Univ.) Helle.

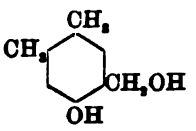
Alfr. Ekbom, *Über die p-Nitrobenzolsulfosäure.* Durch Sulfonieren von Nitrobenzol erhielt Limpricht (Liebig's Ann. **177**. 60) 95% m- und 5% o- + p-Nitrobenzolsulfosäure. Nach den Ermittelungen des Vf.'s hat Limpricht die p-Verb. nicht in reiner Form gewonnen. Ekbom beobachtete, dafs sich aus dem Gemisch der nach Limpricht dargestellten Nitrobenzolsulfamide eine wl. Verb. vom F. 190 bis 191° (Limpricht: F. 186—188°) abscheidet; die in der Mutterlauge verbliebenen Isomeren trennt man am besten durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 2 Vol. Ä. + 1 Vol. A. Hierbei scheiden sich noch kleine Mengen Schuppen vom F. 190—191° (Amid der o-S.) ab, dann folgen Nadeln vom F. 163—164° (Limpricht: F. 161°), sowie prismatische Krystalle vom F. 177—178°. — Letztere, hellgelbe, durchsichtige, nach Benedicks monokline Prismen, sind reines *p-Nitrobenzolsulfamid*, $NO_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}SO_2{\cdot}NH_2$. — Das *K-Salz der p-Nitrobenzolsulfosäure* schied sich aus W. in prismatischen, gelben Schuppen aus, welche, entgegen den Angaben Limpricht's, 1 Mol. H_2O enthielten. — Bei der Behandlung mit PCl_5 liefert das K-Salz *p-Nitrobenzolsulfochlorid*, $NO_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}SO_2Cl$; gelbliche, monokline Nadeln aus PAe.; F. 79,5 bis 80,5°; gab beim Kochen mit HJ *p,p'-Dinitrodiphenyldisulfid*, $(NO_2{\cdot}C_6H_4)_2S_2$, wodurch seine Zugehörigkeit zur p-Reihe erwiesen ist. Das Disulfid krystallisierte aus A. in mkr. Schuppen vom F. 181°. Letzterer F. stimmt mit Beobachtungen von

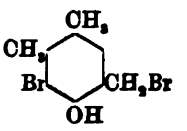
BAMBERGER u. KRAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 282; C. **96**. I. 594), sowie KEHRMANN u. BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2362; C. **96**. II. 1030) überein, während LEUCKART (J. pr. Chem. [2] **41**. 179) und BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 128; C. **1901**. I. 1363) den F. zu 168—170° angeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 651—56. 22/2. [25/1.] Univ.-Lab. Upsala.) STELZNER.

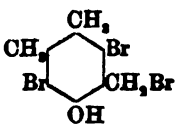
Alfr. Ekbom, *Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf p-Nitrodiazobenzolhydrat.* Durch Zufügen einer konz. wss. SO_2-Lsg. zu sauren Diazobenzolhydratlsgg. erhielt KOENIGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1531) eine Verb. $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, welche identisch ist mit dem Rk.-Prod. aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid (E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 1007) oder Benzolsulfinsäure (ESCALES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 895). Nach v. ULATOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1238) entsteht dieses Benzolsulfosäurephenylhydrazid auch, wenn man Anilin in A. l., mit SO_2 sättigt u. dann N_2O_3 einleitet, bezw. K-Nitrit hinzufügt. — Als der Vf. trockenes SO_2 in eine absolutalkoh., bei —5° bis 0° erhaltene Lsg. von *p-Nitrodiazobenzolhydrat* einleitete, fiel ein rotgelber, krystallinischer Nd. aus, der beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffte. Mkr. gelbrote Nadeln aus Essigester; zers. sich bei 135°; unl. in AA., Ä., SS., Alkalien; wl. in h. Eg., Bzl.; lichtempfindlich. — Da die Analysenzahlen eine sichere Entscheidung zwischen den Formeln $C_{12}H_{10}O_6N_4S$ = $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ und $C_{12}H_8O_5N_4S$ = $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ nicht zuließen, wurde erstere Verb., das *p-Nitrobenzolsulfosäure-p'-nitrophenylhydrazid*, aus p-Nitrobenzolsulfochlorid (vergl. das voranstehende Ref.) und p-Nitrophenylhydrazin in A. bei Ggw. von etwas K-Carbonat synthetisiert. Gelbe Nädelchen aus verd. A.; F. 171—172° (v. ULATOWSKI: 160°) unter Zers. — Das Einwirkungsprod. des SO_2 auf p-Nitrodiazobenzolhydrat konnte demnach mit dieser Hydrazoverb. nicht identisch sein; daß es in Wirklichkeit das um H_2-ärmere Diazosulfon *p-Nitrophenyldiazo-p-nitrophenylsulfon* ist, ergab sich auch aus der Spaltung mit konz. Salzsäure bei 100°, bei welcher sich *p-Nitrochlorbenzol*, *p-Nitrobenzolsulfosäure* und *p-p'-Dinitrodiphenyldisulfoxyd*, $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2S_2O_2$ (Braungelbe Nadeln aus Eg.; F. 179—180°; wl. in A.), bildeten, und ferner aus der Entstehung eines identischen Prod., als p-Nitrobenzolsulfochlorid mit Na-Sulfit reduziert und dann mit p-Nitrodiazobenzochlorid gekuppelt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 656—62. 22/2. [25/1.] Univ.-Lab. Upsala.) STELZNER.

O. Anselmino, *Das dritte Tribromid des Pseudocumenols.* Im Anschluß an die Unterss. von AUWERS und VAN DE KOVAART (LIEBIG's Ann. **302**. 100; C. **98**. II. 1023) gelangte Vf. durch schrittweises Bromieren des o-Oxypseudocumylalkohols (I.) über das Dibromid (II.) zum Dibrom-o-oxypseudocumylbromid (III.).

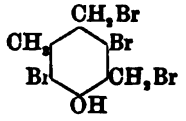
Der Konstitutionsbeweis für diese Verb. wird erbracht: 1. durch die Darstellung, 2. durch die Umwandlung mit Methylalkohol u. KJ, 3. durch Abbau mit feuchtem Br zum Tetrabromid des p-Xylenols (V.) (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 133; C. **1902**. I. 465), wobei das Tetrabromid des Pseudocumenols als Zwischenprod. auftritt. Seine Natur als reguläres Pseudocumenolderivat wird erwiesen durch Reduktion zum Dibrompseudocumenol. Die Reduktion wird am besten in äth. Lsg. mit konz. HCl und Sn ausgeführt. Das sonst übliche Verf. mit Zn-Staub und Eg. führt hier zum Acetat (VI.). Auch Saligenintribromid wird in die entsprechende Acetylverb. übergeführt.

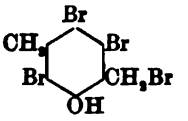
I. 

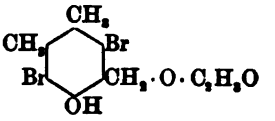
II. 

III. 

Experimenteller Teil. Dibrom-o-oxypseudocumylbromid (III.), $C_9H_9OBr_3$. Man erhält es aus *Monobrom-o-oxypseudocumylbromid* (F. 66—67°) (vgl. AUWERS, VAN DE KOVAART, LIEBIG's Ann. **302**. 106). Dieses wird dargestellt, indem man o-Oxypseudocumylalkohol, in wasserfreiem Ä. suspendiert, mit Br in Chlf. behandelt. Das Monobromid übergießt man zur Überführung in das Tribromid mit Br u. verd. mit Petroläther. Zarte Nadeln aus Eg. oder Lg., F. 119,5°; den beiden ersten Tribromiden des Pseudocumenols deutlich ähnlich; leichter l. in organ. Lösungsmitteln als diese, unl. in Alkalien. Durch Kochen mit Methylalkohol liefert es den *Methyläther des Dibrom-o-oxypseudocumylalkohols*, $C_{10}H_{12}O_2Br_2$; dadurch ist erwiesen, daß das 3 Br-Atom in den Kern und nicht in die paraständige Methylgruppe eingetreten ist. Blättchen aus Petroläther, F. 43°, ll. Das entsprechende *Jodid*, $C_{10}H_{12}O_2Br \cdot J$, entsteht durch Umsetzung mit konz. essigsaurer KJ-Lsg. Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 124°. — *Acetylverbindung des Dibrom-o oxypseudocumylalkohols* (VI.), $C_{11}H_{12}O_2Br_2$,

IV. 

V. 

VI. 

entsteht durch Reduktion der h. essigsauren Lsg. des Tribromids mit Zn-Staub. Glasglänzende Prismen aus Lg., F. 116°. Ähnlich erhält man aus dem Tribromid des Saligenins die betreffende Acetylverb. Dagegen erhält man die freien Phenole, wenn man die betreffenden Tribromide, in Ä. gel., mit Sn u. HCl reduziert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 795—98. 22/2. [12/2.] Greifswald. Chem. Inst.) HÖNIGSBERGER.

Berichtigung. In das Ref. über die Arbeit von HERBERT E. BURGESS (vgl. C. **1901**. II. 1226) haben sich infolge der Übersetzung von „oil of citron" mit Citronenöl einige Fehler eingeschlichen. Der Anfang des Referates muß folgendermaßen lauten:

Herbert E. Burgess, *Cedröl (Cedratöl).* Sehr häufig werden die Bezeichnungen Citronenöl und Cedröl (Cedratöl) miteinander verwechselt, weil in Frankreich und Sizilien das Citronenöl „Essence de citron" heißt, während das Cedröl aus der Schale von Citrus medica Risso „Essence de Cedrat" genannt wird. Ein Cedratöl (Cedröl) unzweifelhafter Reinheit hatte etc. etc.) Redaktion.

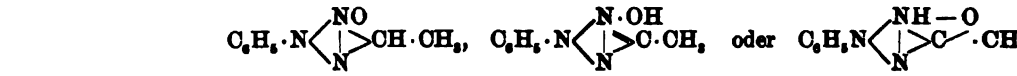
Leonhard Wacker, *Über Hydroxylamido- und Nitrosoanthrachinone. I.* Vf. hat die von RÖMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1790; **16**. 367) und BÖTTGER und PETERSEN (LIEBIG's Ann. **160**. 149) aus Nitroanthrachinonen zuerst dargestellten und von SCHMIDT und GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2934) näher untersuchten Hydroxylamidoanthrachinone studiert. Sie gehen durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkal. Lsg., mit Chromsäure in saurer Lsg. in Nitrosoanthrachinone über. Durch Schwefelsäure lagern sich die Hydroxylamidoanthrachinone zu Amidooxyanthrachinonen um. Dihydroxylamidoanthrachinone sind in Alkali mit blauer bis blaugrüner Farbe l., während die Monoderivate sich grün lösen.

Experimenteller Teil. *1,2-(α)-Hydroxylamidoanthrachinonsulfosäure.* Man erhält die S. in Form ihres Na-Salzes, $C_{14}H_8O_6NSNa$, wenn man 1,2-nitroanthrachinonsulfosaures Na, in W. fein verteilt, mit Traubenzucker in alkal. Lsg. versetzt. Die grün gefärbte Lsg. wird mit HCl angesäuert u. das Na-Salz nach dem Filtrieren mit NaCl ausgesalzen. Rotbrauner Nd., l. in W. mit rotbrauner Farbe. Mit Nitrit entsteht eine swl. gelbe Verb., die im lufttrockenen Zustand keine Nitrosork. zeigt. Mit der 8—10-fachen Menge konz. H_2SO_4 bei 70—80° findet Umlagerung zu *1-Amido-4-oxy-9,10-anthrachinon-2-sulfosäure* statt. Sie wird in Form ihres K- oder Na-Salzes, $C_{14}H_8O_6NSK$, gewonnen; l. in Alkalien mit blauvioletter Farbe; färbt Wolle

violett. — *1,2-(α)-Nitrosoanthrachinonsulfosäure.* Man erhält sie ebenfalls als Na-Salz bei der Oxydation der Hydroxylaminverb. mit Ferricyankalium in alkal. Lag. Es kann zur Reinigung aus W. krystallisiert werden. Gelbe bis gelbrote Blättchen, swl. in W. Es giebt die Nitrosork.; bei der Reduktion mit Traubenzucker und Natronlauge wird das Hydroxylaminderivat zurückgebildet. Analog verhalten sich die übrigen bekannten Hydroxylamidoanthrachinone. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 666 bis 669. 22/2. [3/2.] München. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) HÖNIGSBERGER.

Hugo Voswinkel, *Über Derivate des Triazans.* (IV. Mitteilung.) Vergl. das folgende Referat. EUG. BAMBERGER hat in Gemeinschaft mit JAC. GROB und mit JOH. FREI (s. S. 401) eine *Verbindung* $C_8H_9ON_3$ beschrieben, die als Phenylazoacetaldoxim aufgefaßt wird, ferner ein *Reduktionsprodukt* $C_8H_{11}ON_3$, eine *Verbindung* $C_{16}H_{14}O_2N_4$, ein *Derivat* der Verb. $C_8H_9ON_3$ von der Zus. $C_8H_8ON_3Cl$, das *Reduktionsprodukt* der letzteren, $C_8H_{10}ON_3Cl$, nebst dessen *Chlorhydrat.* Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß diese Verbb. identisch sind mit den von ihm schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2485 ff.; **33**. 2797; **34**. 2350; C. **99**. II. 766. 914; **1900**. II. 1123; **1901** II. 552) beschriebenen und als cyklische Derivate des Triazans aufgefaßten Substanzen gleicher Zus. Welchen Konstitutionsformeln die größere Berechtigung zukommt, bedarf noch näherer Unters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 689. 22/2. [8/2.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Eug. Bamberger, *Über Voswinkels Triazanderivate.* (Vergl. das vorstehende Ref.) Der Vf. ist von Herrn M. M. RICHTER darauf aufmerksam gemacht worden, daß das *Phenylazoacetaldoxim*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):NOH$, von BAMBERGER u. GROB (s. Seite 403) mit dem von VOSWINKEL entdeckten *Phenyläthylidenoxycyklotriazan* identisch sein dürfte, für welches die Formeln:



aufgestellt worden sind. Aus der Vergleichung der Verbb. u. ihrer Derivate ergiebt sich in der That die Identität, u. die zahlreichen von VOSWINKEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2481; **33**. 2793; **34**. 2349) beschriebenen Verbb. müssen demgemäß entsprechend geänderte Konstitutionsformeln erhalten.

Das Phenylazoacetaldoxim entsteht nach dem Verf. von VOSWINKEL durch Kondensation von Acetaldehyd (in Form von Aldehydammoniak verwendet) u. Nitrosophenylhydrazin. Zur Erklärung dieser Bildungsweise nimmt der Vf. an, daß sich zuerst das Kondensationsprodukt $CH_3\cdot CH:N\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$ bilde, welches sich in $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot N:N\cdot C_6H_5$ umlagert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 756—59. 22/2. [10/2.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

L. Vanino u. **O. Hauser**, *Über einige neue Verbindungen des Wismuttrichlorids und Wismuttrijodids.* $BiCl_3$ und BiJ_3 bilden mit organischen Aminen Verbb. (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2271; **34**. 416; C. **1900**. II. 851; **1901**. I. 701; H. SCHIFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 804; C. **1901**. I. 1054), welche noch basischen Charakter zeigen und mit Halogenwasserstoffsäuren schön krystallisierte Salze liefern. — *Wismuttrijodidpyridinchlorhydrat*, $BiJ_3,C_5H_5N\cdot HCl$, entsteht, wenn man die hellgelbe Lag. von Wismutjodidpyridin in verd. Salzsäure eindampft; rubinrote Prismen; mit saurer Rk. in viel W. l. — Das *2 : 3-Wismutjodidpyridinjodhydrat*, $2BiJ_3,3C_5H_5N\cdot HJ$, wird bei mehrtägiger Einwirkung von k. HJ der D. 1,7 auf die Verb. $2BiCl_3\cdot 3C_5H_5N$ erhalten; tiefrote Krystalle, welche sich vom Wismutjodidpyridin durch ihr Verhalten gegen Salzsäuredämpfe leicht unterscheiden lassen: Letzteres wird von HCl-Gas unter Abscheidung von BiJ_3 sofort schwarz gefärbt, während das Jodhydrat

seine Färbung hierbei nicht verändert. — *Wismutjodidchinolinjodhydrat*, $BiJ_3, C_9H_7N \cdot HJ$, wurde aus Wismutchloridchinolin und HJ durch kurzes Erhitzen und mehrstündiges Stehenlassen der Lsg. gewonnen; rote Kryställchen; in viel HJ oder A. mit tiefroter Farbe l.; wird von W. nur wenig, von 10%ig. NH_4-Carbonatlsg. dagegen leicht zers. — Durch Eindampfen von $BiCl_3 \cdot C_9H_7N$ mit kons. HBr bildet sich das *Wismuttrijodidchinolinbromhydrat*, $BiJ_3, C_9H_7N \cdot HBr$; verfilzte, gelbrote Nadeln; wird von k. W. gar nicht, von NH_4-Carbonat nur langsam verändert. — Aus einer verdunstenden alkoh.-salzsauren Lsg. von 1 Tl. Bi_2O_3 und 2 Tln. Diäthylanilin krystallisiert das *1: 2-Wismutdiäthylanilinchlorhydrat*, $BiCl_3 \cdot 2C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$, in großen, harten, farblosen Komplexen aus, die von W. nur langsam unter Abscheidung von BiOCl zerlegt werden. — Bei Anwendung von 1 Teil Bi_2O_3 auf 6 Tle. $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$, entsteht dagegen das gut krystallisierende, etwas hygroskopische *1: 3-Wismutdiäthylanilinchlorhydrat*, $BiCl_3 \cdot 3C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$. — Aus wss- oder alkoh.-salzsauren Lsgg. von Bi_2O_3 und $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ schied sich stets nur das *1: 2-Wismutdimethylanilinchlorhydrat*, $BiCl_3 \cdot 2C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$, ab, welche Mengenverhältnisse auch gewählt wurden; kleine Prismen; swl. in k. verd. Salzsäure oder k. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 663—66. 22/2. [30/1.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

J. O. Schlotterbeck u. H. C. Watkins, *Beitrag zur Chemie von Stylophorum diphyllum.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 1—18. — C. **1902**. I. 429.) ALEXANDER.

Thomas B. Osborne, *Ein hydrolytisches Derivat des Globulins Edestin und sein Verhältnis zu Weyl's Albuminat und zur Histongruppe.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 28—39. Januar 1902. [28/9. 1901]. — C. **1901**. II. 852.) ALEXANDER.

Thomas B. Osborne, *Der basische Charakter des Proteïnmolekülls und das Verhalten des Edestins zu bestimmten Mengen von Säure und Alkali.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 39—78. Jan. 1902. [28/9. 1901]. — C. **1901**. II. 853.) ALEXANDER.

O. Emmerling, *Über die Eiweißspaltung durch Papayotin.* Die Fähigkeit, Eiweißkörper zu lösen u. abzubauen, welche dem tierischen Körper in so hohem Maße eigen ist, besitzen auch einige Vertreter der Pflanzenwelt. Zahlreichen Bakterien, Sproß- und Schimmelpilzen, sowie gewissen höheren Pflanzen wohnen proteolytische Enzyme inne, die von hoher Bedeutung für den Stoffwechsel der Pflanzen sein dürften. Erst in neuerer Zeit hat ein derartiges pflanzliches Enzym, *das Papayotin*, welches in den Früchten des Melonenbaumes, Carica papaya, vorkommt und befähigt ist, Eiweißstoffe zu verflüssigen u. zu peptonisieren, für die Bereitung gewisser Fleischpräparate praktische Verwendung gefunden. — Die Ansichten über die Wirkungsweise dieses Enzyms gingen jedoch bisher weit auseinander. — Vers., das Papayotin aus den getrockneten käuflichen Blättern des Melonenbaumes zu gewinnen, schlugen fehl; der Vf. verwendete zu seinen Studien deshalb ein von MERCK bezogenes Präparat. 1000 g trockenes *Blutfibrin* wurden mit schwach alkal. W. übergossen und nach Zusatz von Toluol zum Aufquellen beiseite gestellt; nach 24 Stdn. wurde die M. mit W. eben bedeckt und mit 20 g Papayotin vermischt. Da die Wirkung nur langsam eintrat, wurden nach 14 Tagen, sowie nach 4 Wochen je 10 g Papayotin nachgegeben. Allmählich bildete sich eine Lsg., die zunächst Verunreinigungen, dann körnige Kryställchen von *Tyrosin* (etwas über 1 g) abschied. Das Filtrat wurde auf 5 l verd., mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der ausgeschiedene starke Nd. enthielt, neben kleinen Mengen *Arginin*, fast nur *Albumosen* u. *Peptone*. Das Filtrat wurde mit Baryt von Phosphorwolframsäure u. Schwefelsäure befreit, zum Sirup eingedampft u. die hinterbleibenden Aminosäuren mit A. + HCl verestert. Auf dem von E. FISCHER angegebenen Weg der Fraktionierung u. Rein-

darst. derartiger Verbb. gelang es, *Leucin*, *Asparaginsäure*, *Glykokoll*, *Glutaminsäure* und *Alanin* sicher nachzuweisen und die Ggw. von *Phenylalanin* wahrscheinlich zu machen. — Demnach wirkt das Papayotin genau so wie das tierische Trypsin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 695—99. 22/2. [10/2.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

O. Emmerling u. **O. Reiser**, *Zur Kenntnis eiweißspaltender Bakterien.* In Faulfil. findet sich, neben zahlreichen anderen Mikroben, häufig eine Bakterienart, welcher ihr Entdeker FLÜGGE, wegen ihrer Fähigkeit, Gelatine rasch zu verflüssigen und ihrer Umgebung eine schön grüne Fluoreszenz zu erteilen, den Namen *Bacillus fluorescens liquefaciens* gegeben hat. Die Rolle, welche dieser, auch in Flußwässern häufige, Mikrobe beim Abbau der Eiweißkörper spielt, war noch nicht aufgeklärt. Als die Vff. eine 10%ig. *Leimlsg.* mit den lebenden Bakterien impften, trat an der Oberfläche rasch, im Inneren der M. wegen Sauerstoffmangel nur langsam Verflüssigung ein. Nach monatelangem Stehen bei 37° hatte sich eine braune, grün fluoreszierende Lsg. gebildet, welche die charakteristischen Fäulnisprodd. (Phenol, Indol, Skatol, H_2S) nicht enthielt, während in ihr *Ammoniak* (mehr als 25% der Leimmenge), *Peptone* (nicht unbeträchtliche Mengen), ferner *Methylamin*, *Trimethylamin*, *Cholin* u. *Betaïn* nachweisbar waren. — Der Bacillus fluorescens ist demnach weder ein Fäulniserreger, noch ein Erzeuger giftiger Ptomaine. — Das in den Bakterien vorhandene Enzym äußert im wesentlichen eine tryptische Wirkung: aus *Blutfibrin* erzeugte es ungefähr die gleichen Abbauprodd. wie das Papayotin (vgl. das voranstehende Ref.). — Der *Harnstoff* wird vom Bacillus fluorescens zu *Ammoniumcarbonat* hydrolysiert; bei Anwendung einer 5%ig. Lsg. waren in 8 Tagen 16% des Carbamids umgewandelt. — Auf *Rohrzucker*, *Maltose*, *Milchzucker*, *Amygdalin*, *α-* und *β-Methylglucosid* wirkte der Bacillus nicht ein; *Stärke* und *Trehalose* hydrolysierte er langsam. — Während andere, in Faulfil. vorkommende Bakterien, z. B. der Bacillus aërogenes, die *Äpfelsäure* leicht zu Bernsteinsäure reduzieren (EMMERLING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1915; C. **99**. II. 346), anhydrisiert das Bacillus fluorescens diese S. zu *Fumarsäure*. — Auf eine synthetische Wirkung der Bakterien deutet folgendes: In älteren Fleischbrühekulturen bilden sich zähe, schleimige, durch A. und Essigsäure fällbare Massen, die N-haltig sind und bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure eine reduzierende Lsg. liefern, die mit Phenylhydrazin Glucosazon abscheidet. Es dürfte sich demnach, ähnlich wie beim Bacterium xylinum, um eine chitinhaltige Bakterienhülle handeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 700—2. 22/2. [10/2.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Arthur Borntträger, *Über die in einigen Früchten, namentlich Südfrüchten, enthaltenen Zuckerarten und organischen Säuren.* Vf. hat eine Anzahl ihrer Zus. nach bisher wenig genau gekannter Früchte auf Oxal-, Wein-, Trauben-, Citronen- und Äpfelsäure, sowie auf verschiedene Zuckerarten untersucht. Der innegehaltene Untersuchungsgang wird beschrieben. Nur Invertzucker und Äpfelsäure enthielten Diospyros lotus, virginiaca, Kaki. Sorbus domestica und Mespilus germanica enthalten Äpfelsäure und einen reduzierenden Zucker, dessen Linksdrehung größer war, als dem Lävulose-Dextroseverhältnis im Invertzucker entspricht. Das Gleiche ist bei Arbutus Unedo, das Umgekehrte bei Musa sapientium der Fall. Beide Früchte enthalten auch Rohrzucker. Eryobotrya japonica enthält Rohrzucker, Invertzucker, Äpfelsäure und Citronensäure. Letztere verschwindet beim Reifen. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **5**. 145—55. 10/2. Palermo.) WOY.

M. Nedokutschajew, *Umwandlungen, welche stickstoffhaltige Stoffe beim Reifen*

einiger Getreidearten erleiden. An nach eben beendeter Blüte bis zur „Gelbreife" in 5—7-tägigen Zwischenräumen gesammelten Körnern wurden die fortschreitenden Veränderungen der N-Verbb. studiert. Versuchspflanzen waren Roggen, Weizen, Hafer und Gerste. In den sofort nach dem Sammeln bei 60° getrockneten Körnern wurde bestimmt Trockensubstanz, Eiweifs nach STUTZER, Asparagin nach SACHSSE und Gesamt-N nach KJELDAHL, aufserdem im Roggen auch die Stoffe aus der Kohlehydratgruppe. Es ergab sich, dafs aufser dem Gewicht und der Trockensubstanzmenge des Korns der Albumin-N allgemein zunimmt, der Nichteiweifs-N, besonders der Asparagin-N, allmählich schwindet. Der Prozentsatz an Gesamt-N nimmt bei Weizen und Roggen ab, bei Gerste und Hafer zu. Im Verhältnis zum Gesamt-N nimmt der Eiweifs-N zu, der Nichteiweifs-N ab, desgleichen in bezug auf den absoluten Inhalt eines Kornes.

Die Voraussetzung, dafs das Reifen des Korns eine allmähliche Umwandlung der l. Verbb. in eine stationäre Form ist, wird hierdurch bestätigt. Die Amidverbb. gehen durch noch unbekannte Kräfte im Korn in Eiweifs über. Das Eiweifs mufs jedenfalls, um von seinem Entstehungsort in das Korn zu gelangen, in eine bewegliche Form (Amidverbb. beim Keimen) übergehen. Es ist möglich, dafs mit Hilfe einer ähnlichen Umwandlung die N-haltigen Prodd. aus den vegetativen Teilen in die Samen gelangen. Analog läfst sich auch voraussetzen, dafs die Amidverbb. im Samen in Ggw. von Kohlehydraten Eiweifs geben, worauf die durch die Unterss. Vf.'s festgestellte Vermehrung der Eiweifskörper auf Kosten der allmählich abnehmenden Amidverbb. hinweist. Ob das Asparagin ein Übergangsprod. der Neubildung von Albumin oder ein n. Bestandteil des Korns ist, auf dessen Kosten ebenfalls Eiweifs entsteht, ist noch eine der Lösung harrende Frage. Vf. weist schliefslich auf die ähnlichen Umwandlungen hin, denen die Kohlehydrate in den Pflanzen unterliegen. (Landw. Vers.-Stat. 56. 303—10. 18/2. Moskau. Lab. des Landw. Inst.) MACH.

Ernst Schulze, *Leucin und Tyrosin als Nährstoffe.* Als Nachtrag zu seiner früheren Abhandlung (S. 270) führt Vf. aus, dafs auch die Beobachtung OVERTON's (Vrtljschr. d. naturforsch. Ges. Zürich 44. 106), nach der auch die Amidosäuren kaum merklich in die lebenden Protoplasten eintreten, nicht zu der Annahme berechtigt, dafs sie überhaupt nicht von den Pflanzen aufgenommen werden, da dem die Beobachtungen widersprechen, die bei der Ernährung von Algen und Pilzen gemacht sind. Aus sieben früheren Verss. Vf.'s und seiner Mitarbeiter ergab sich, dafs Penicillium glaucum in allen Fällen in sterilen Nährlsgg., die an organischer Nahrung nur Leucin enthielten, eine gute, wenn auch langsame Entw. zeigte. Aus der vom Pilz befreiten Fl. konnte nur ein Teil des verwandten Leucins wiedergewonnen werden, und dieser war stets optisch aktiv. Bei gleichen Verss. mit inaktiver Glutaminsäure war der nicht verbrauchte Rest ebenfalls optisch aktiv. Nach den bisherigen Kenntnissen über Einw. von Pilzen auf gewisse optisch inaktive organische Substanzen ist auch hier anzunehmen, dafs der Pilz von den beiden im Drehungsvermögen entgegengesetzten Isomeren, aus denen die inaktive Substanz besteht, nur das eine für seine Ernährung verbraucht hat. Das Übrigbleiben optisch aktiven Leucins bildet daher eine Stütze dafür, dafs der Pilz Leucin in sich aufzunehmen vermag; die Einw. von Spaltpilzen ist, da mit sterilen Fll. gearbeitet wurde, ausgeschlossen.

Die Beobachtungen OVERTON's sind vorläufig damit nicht in Einklang zu bringen. Vf. weist darauf hin, dafs nach PFEFFER der Rohrzucker nicht für sich allein, jedoch unter Mitwirkung gewisser anderer Stoffe die Plasmamembran zu durchdringen vermag, u. dafs dies vielleicht auch für andere organische Stoffe gelten könnte. (Landw. Vers.-Stat. 56. 293—96. 18/2. Zürich.) MACH.

Markl, *Über Hemmung der Hämolyse durch Salze.* Infolge der Arbeiten von HAMBURGER, GRYNS u. HEDIN hat sich NOLF (Ann. Inst. Pasteur **14**. Nr. 10) mit dem Mechanismus bei der Hämolyse eingehender beschäftigt. Derselbe schliefst aus seinen Vers., dafs die hämolytisch wirkenden chemischen Substanzen eine Hydratation der Zellen und ihrer Membran bewirken und die Permeabilität derselben für Hämoglobin herbeiführen. Eine fermentative Wirkung der Alexine auf die Blutkörperchen nimmt NOLF nicht an, weil keine Prodd. der Fermentation nachweisbar sind. Höhere Konzentration von Salzen (NaCl, KJ, KNO_3) hebt die hämolytische Wirkung der Alexine auf, indem sie die Permeabilität der Zellenmembran herabsetzt. Die hämolytischen Immunsera wirken schliefslich nach NOLF dadurch, dafs sie die Fixation der Alexine an den Zellen begünstigen. POHL hat dagegen beobachtet (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Thérap. **7**. Nr. 1 u. 2), dafs n. Serum die Blutkörperchen vor der doppelten bis vierfachen Giftdosis des Solanins schützt, und meint, dafs diese Schutzwirkung nicht rein physikalischen Ursprungs sei, da Eiweifs oder 2%ig. Gummilsg. sich gleich physiologischer NaCl-Lsg. als indifferent erwiesen. Solanin steigerte die hämolytische Wirkung des Serums um das Zehnfache; POHL behauptet, dafs der schützende Körper mit saurem phosphorsauren Natrium identisch sei, zumal es mit diesem Salze allein gelang, eine absolute Schutzwirkung gegenüber der 50fachen Giftdosis Solanins zu erreichen. Gegenüber Saponin erwies sich das saure Phosphat als unwirksam, hingegen bewährte sich dasselbe gegenüber dem Ichthyotoxin.

Diese Unterss. gaben Vf. Veranlassung, festzustellen, ob saures phosphorsaures Natrium die hämolytische Wirkung der normalen und Immunsera beeinflufse. Er fand, dafs die Wirkung der hämolytischen Sera nur bei einer bestimmten Proportion des Serums zum Blute eintritt, und umgekehrt, dafs die antihämolytische Wirkung des sauren Phosphates von einem bestimmten Verhältnisse zwischen diesem Salze zum Blut und Serum abhängig ist. Aufserdem wurde festgestellt, dafs nicht nur die Salzkonzentration, sondern noch andere Umstände, wie die Temperatur und die Konzentration des Blutes, wie schon NOLF zeigte, für das Zustandekommen der Hämolyse von Belang sind: höhere Temperatur und niedrigere Blutkonzentration begünstigt die Hämolyse, und umgekehrt: niedrigere Temperatur und höhere Konzentration des Blutes unterstützt die antihämolytische Wirkung des sauren Phosphats. Alle diese Erscheinungen kann man aber nicht anders erklären, als dafs das Phosphat die osmotischen Verhältnisse der Zellenmembranen der Erythrocyten derart beeinflufst, dafs die Alexine nicht eingreifen können. Diese Erklärung deckt sich aber vollständig mit der physikalischen Theorie NOLF's. (Z. Hyg. **39**. 86—92. Wien. Staatl. serotherap. Inst.) PROSKAUER.

Th. Pfeiffer, *Stoffwechsel des Pferdes.* Vf. erwidert auf die Entgegnung von ZUNTZ (Landw. Vers.-Stat. **55**. 117; C. **1901**. I. 841), die sich gegen die an die Arbeiten von ZUNTZ u. HAGEMANN geknüpfte Kritik PFEIFFER's (Landw. Vers.-Stat. **54**. 101; C. **1900**. II. 133) richtete. Vf. hält seine früher geäufserten Anschauungen aufrecht, hebt hervor, dafs nur der direkte Vers. zu entscheiden vermag, ob man den Gaswechsel einer bestimmten Tagesstunde mit ausreichender Sicherheit zur Berechnung der Gesamttagesausscheidung benutzen könne, und ist auch jetzt noch der Ansicht, dafs die von ZUNTZ für einen Fall festgestellte Übereinstimmung der Stundenausscheidung u. der im PETTENKOFER'schen App. ermittelten Tagesausscheidung auf einem Zufall beruht. Nach Vf. sind die von ihm früher geäufserten Bedenken, Versuchsreihen, deren Endergebnisse starke Schwankungen zeigen, zu weitgehenden Schlufsfolgerungen zu benutzen, durch ZUNTZ nicht widerlegt worden, und die von ZUNTZ berechneten Mittelwerte für den Sauerstoffverbrauch pro Kilogramm Haferhäcksel (1 : 6) beruhen nach den von dem Vf. zusammengestellten Zahlenreihen auf zu schwankenden Unterlagen, was zu zeigen, wie der Vf. hervorhebt,

die alleinige Triebfeder seiner Darlegungen gewesen ist. (Landw. Vers.-Stat. 56. 283—88. 18/2.) MACH.

N. Zuntz und **O. Hagemann**, *Bemerkungen zu vorstehender Kritik Pfeiffer's.* Vff. hoffen, mit ihren Bemerkungen eine Einigung der Gegensätze herbeizuführen. Bezüglich des relativen Werts 24-stündiger u. kurzdauernder Respirationsverss. sind Vff. der Ansicht, daſs auch vom 24-stündigen Durchschnitt erheblich abweichende Resultate als wertvoll angesehen werden müssen, wenn nur die Ursachen der Abweichung klargelegt sind. Daſs die Übereinstimmung zwischen Stunden- u. Tagesausscheidung kein Spiel des Zufalls war, wie PFEIFFER glaubt, ergiebt sich auch aus der Berechnung der Bilanzverss. Vff. bestreiten nicht, daſs ihre Bestimmung der Kauarbeit mit gewisser Unsicherheit behaftet ist, diese resultiert aber aus der Natur der Kauarbeit und nicht aus der angewandten Methode. Es wird für viele Berechnungen des Futterbedarfs wertvoll sein, die Gröſse dieser Arbeit wenigstens annähernd zu kennen. Vff. weisen es zurück, daſs sie diese Gröſse an irgend einer Stelle zu irrtümlichen Schluſsfolgerungen benutzt hätten. Nach Besprechung einiger anderer Differenzpunkte bezeichnen die Vff. die Anstellung weiterer Verss., namentlich über die Verdauungsarbeit der Rohfaser, um so mehr als erwünscht, als die Gröſse der Verdauungsarbeit bei gleicher Nahrung auch beim Menschen individuell nicht unerheblich schwanken kann. (Landw. Vers.-Stat. 56. 289—92. 18/2.) MACH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hugo Weissenberg, *Über die Denitrifikation.* In seiner Arbeit über die Denitrifikation (Arch. Hyg. 30. 274) erklärt Vf. diesen Vorgang in der Weise, daſs er den denitrifizierenden Bakterien die Fähigkeit zuschreibt, bei Mangel oder erschwerter Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff diesen aus den Nitriten des Nährsubstrats zu entnehmen, was sich unter Entweichen von freiem N als Gärung zu erkennen giebt. K. WOLF (Hygien. Rdsch. 9. 538. 1169; C. 99. II. 133; 1900. I. 52) erkennt diese Auffasung nicht an, indem derselbe aus seinen Unterss. mit dem Bac. pyocyaneus schlieſsen zu müssen glaubt, daſs die Zerstörung des Salpeters durch Stoffwechselprodd. dieser Mikroben hervorgebracht werde. Diesen Einwurf widerlegt Vf. durch neue Verss. Vor allen Dingen legt Vf. dar, daſs das genannte Bakterium anaërob ohne Nitrit so gut wie garnicht gedeiht, bei Ggw. von Nitrit dagegen unter lebhafter Vergärung desselben anaërob sehr gut wächst. Da bei reichlichem Sauerstoffzutritt trotz vorzüglichen Wachstums keine Spur von Denitrifikation zu konstatieren war, so kann aus diesem Verhalten nur der Schluſs gezogen werden, daſs die Denitrifikation in dem Sauerstoffbedürfnis des Bac. pyocyaneus ihre Ursachen hat. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 166—70. 10/2. Tichau [Schlesien.]) PROSKAUER.

Franz Schardinger, *Über die Gärprodukte eines schleimbildenden Bacillus in Rohrzuckerlösungen und die Zusammensetzung eines aus dem Schleim isolierten Kohlehydrats.* (Schluſs von S. 675) In zuckerhaltigen Nährlsgg. bestand das entwickelte Gas fast aus reinem Wasserstoff; unter den Stoffwechselprodd. befanden sich A., Essigsäure, Bernsteinsäure und l. Milchsäure. Letztere bildet den Hauptbestandteil. Der Nachweis von Ameisensäure gab kein eindeutiges Resultat. Seinem ganzen Verhalten nach steht der Bacillus am nächsten dem Bac. lactis pituitosi Löffler. Mannit war unter den Gärprodd. nicht nachzuweisen. Der Schleim wurde behufs Isolierung mit starkem A. entwässert, mit Ä. behandelt und in verd. Salzsäure gel. Der durch wiederholtes Fällen mit A. gereinigte Schleim war N-frei, l. sich langsam in W. zu einer öligen, klaren Fl., die bei niederer Temperatur gallertartig wird, war

optisch inaktiv, reduzierte selbst in alkal. Fl. nicht Kupferoxyd u. lieferte, mit Salzsäure destilliert, Furfurol; seine Zus. entsprach der Formel $C_6H_{10}O_5$. Durch Oxydation mit Salpetersäure entstand Schleimsäure und Oxalsäure. Beim Kochen mit Salzsäure (D. 1,1) gab der inaktive Gummi einen aktiven, Kupferoxyd reduzierenden Zucker, so daſs er also mit Rücksicht auf die B. von Schleimsäure bei der Oxydation ein Galaktan enthält, ob allein oder mit einem anderen ähnlichen Kohlehydrat, muſs noch durch weitere Unterss. festgestellt werden. Vf. hält den gebildeten Schleim nicht für ein Umwandlungsprod. des Rohrzuckers, da er ja auch in zuckerfreien Lagg. entsteht, sondern für ein Quellungsprod. der Bakterienmembran. Der Zucker ist allem Anscheine nach nur ein das Wachstum beförderndes Mittel. Ein Verzuckerungsvers. mit dem Schleim ergab eine 79,6% Galaktose oder 71,6% Galaktan entsprechende Menge Kupfer. Vf. setzt seine Verss. darüber noch fort.

Die zur Gewinnung einer gröſseren Menge Schleimes verwendete Nährlsg. bestand aus 5—8%ig. Rohrzuckerlsgg. mit 5 g NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$, 1 g KH_2PO_4, 0,5 g $MgSO_4$ und 10—15 g $CaCO_3$. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 175 bis 181. 10/2. [12/1.] Wien. k. k. allg. Unters.-Anst. f. Lebensm.) PROSKAUER.

W. Omelianski, *Über die Gärung der Cellulose.* Da die verschiedenen Cellulosen sich voneinander in ihren chemischen Eigenschaften sehr wesentlich unterscheiden, ist man vollkommen berechtigt, anzunehmen, daſs auch der Widerstand, welchen diese Cellulosearten der Thätigkeit der Mikroben entgegensetzen, verschieden sein kann, und daſs es Fermente giebt, die auf die eine Art von Cellulosen einwirken, auf andere Arten derselben aber nicht. Darnach stellte sich Vf. die Aufgabe, die Gärung der Cellulose entsprechend der Zahl der Fermente u. der Cellulosearten zu studieren. Die Zellhüllen bieten ferner ein Gemenge von verschiedenartig zusammengesetzten u. teils nur unvollständig erforschten Körpern dar; deshalb können Macerationsverss. der pflanzlichen Gewebe zum Zwecke des Studiums der Cellulosengärung wohl schwerlich zu einem klaren Resultate führen. Aus diesem Grunde beschloſs Vf., sich auf die Erforschung der Fermente einer typischen Cellulose zu beschränken, deren Reingewinnung und Differenzierung unter anderen Cellulosearten keine Schwierigkeiten bietet. Mit dem Namen einer typischen oder normalen Cellulose bezeichnet Vf. diejenige, aus welcher die Fasern der Baumwolle, des Flachses und einiger anderer Pflanzen bestehen, und wovon das schwedische Filtrierpapier als Reinpräparat anzusehen ist. Vf. bespricht dann die über Cellulosegärung vorliegende Litteratur und geht zu den eigenen Verss. über. Entsprechend dem Befunde, daſs es zwei Arten der Gärung von Cellulose giebt: die Wasserstoff- und die Methangärung, werden die Verss. nach diesen beiden Richtungen hin erläutert. Als Ausgangsmaterial für die Impfungen diente frischer Pferdemist und Flussschlamm. (Fortsetzung folgt.) (Centr.-Bl. f. Baker. u. Parasitenk. II. 8. 193—201. Petersburg. WINOGRADSKY'sches Lab. im K. Inst. f. exp. Med.) PROSKAUER.

Paul Vuillemin, *Über die Wirkungen des Zusammenlebens eines Amylomyces und eines Mikrococcus.* Der auf gekochtem Reis (bei einer 15° C. nicht übersteigenden Temperatur) orangegelbe Kolonien bildende Mucor (Amylomyces) Rouxianus, welcher die Stärke seines Nährmediums zu Maltose hydrolysiert, wächst auf Kartoffelscheiben in fast farblosen oder schwach gelblichen Büscheln. Ferner giebt es einen Mikrococcus (von unbestimmter Spezies), der auf maltosehaltigen Nährböden, nicht aber auf stärkehaltigen (Kartoffel) rosenfarbene Kulturen bildet. — Säet man nun aber beide Pilze gemeinsam auf Kartoffel aus, so erzeugt der Mucor nunmehr auch auf diesem Nährboden ein orangegelbes Pigment in seinen Mycelfäden, und der Mikrococcus seinerseits ist im stande, sich auf der Kartoffel gut zu entwickeln. Der letztere Umstand erklärt sich daraus, daſs der Mucor die für den Mikrococcus

notwendige Maltose aus dem Amylum bildet; die abnorme Pigmentbildung in dem Mucor aber beruht wahrscheinlich darauf, daſs der Mikrococcus die durch die Wirkung des Mucors entstandene Maltose stets wieder rasch entfernt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 366—68. [10/2.*].) BURIAN.

Medizinische Chemie.

Paul Sommerfeld und **Wilhelm Caro**, *Zur Kenntnis der Ausnutzung von Phosphor und Stickstoff bei reiner Milchernährung älterer Kinder.* In einem Falle von Scharlach-Nephritis ($6^1/_2$-jähriger Knabe) betrug die Ausnutzung der nur aus Milch bestehenden Nahrung von dem pro Tag eingeführten N 5,88%, u. bei einem Scharlach ohne Nephritis 5,2%. Im ersten Falle wurden von 12,56 g P 1,77 zurückgehalten, im zweiten 2,88 g. Im Falle I. stellte sich das Verhältnis von P : N in der Nahrung: auf 1 g P 5,3 g N, in den gesamten Ausscheidungen: auf 1 g P 5,3 g N, und dasjenige von Harn-N: Gesamt-P 1 : 4,95. — Bei Fall II. kamen 1 g P in der Nahrung 5,16 g N, in den Ausscheidungen 4,88 g N; das Verhältnis Harn-N: Gesamt-P war 1 : 5,21. — Bei einer Patientin (6 Jahre alt), die nach Scharlach eine hämorrhagische Nephritis mit mäſsigen Ödemen besaſs, wurden folgende Zahlen konstatiert: Auf 1 g P der Nahrung kamen 5 g N, in den Ausscheidungen auf 1 g P 4,75 g N; Verhältnis vom gesamten ausgeschiedenen P zum Harn N = 1 : 4,56. (Arch. f. Kinderheilk. **33**. Sep. v. d. Vff.) PROSKAUER.

Otto von Fleischl, *Über Fanghi di Sclafani, ein wenig bekanntes, bei Acne rosacea sehr wirksames Mittel.* Fanghi di Sclafani ist eine Erde vulkanischen Ursprunges, die in Sicilien (Sclafani) gefunden wird. Vf. lieſs dieselbe von **Karl Egli** (Zürich) analysieren. Die Rk. der Erde ist sauer; die Zus. derselben ist folgende:

W.	unl. Mineralien	Schwefel	in W. l. Stoffe
3,19	9,69	79,64	5,47%

davon:

flüchtig	nicht flüchtig	SO_3	Acidität des SO_3	Fe_2O_3, MgO, Al_2O_3 + l. org. Subst.	Unl. org. Stoffe
2,45	3,02	2,57	1,096	2,90	2,01%.

Nach den modernen Anschauungen über die Lagg. sind im wss. Auszuge der Erde anzunehmen: Anionen SO_4, Kationen H, Fe^{II}, Fe^{III}, Al, Mg. Die Entstehung des Schwefels erklärt sich EGLI durch die Einw. von vulkanischen, SO_2 und H_2S enthaltenden, Dämpfen auf einander.

Der Schwefel befindet sich in der Fanghi in einem ganz auſserordentlich feinen Zustande, wodurch sich wohl auch seine therapeutische Wirkung, zusammen mit der sauren Rk. der Fanghi erklärt. (Wien. klin. Wchschr. **14**. 1204—7. Bonn.) PROSK.

M. Piorkowski, *Die spezifischen Sera und ihre Verwertung bei der Fleischuntersuchung.* Vf. giebt eine Übersicht über die Entw. der Blutserumdiagnostik. Dieselbe gestattet, auf biologischem Wege die Eiweiſskörper tierischen Ursprungs unter einander zu diagnostizieren. KOWARSKI und SCHÜTZE (Dtsch. med. Wchschr. **27**. 442; C. **1901**. II. 710; vergl. auch S. 141) haben ihre Verss. auf pflanzliches Eiweiſs ausgedehnt. JESS (73. Naturforschervers. Hamburg) wies schlieſslich darauf hin, die Methode der spezifischen Serumerzeugung zur Differenzierung der verschiedenen Fleischarten zu benutzen, namentlich zur Erkennung von Pferdefleisch, worüber UHLENHUT (Dtsch. med. Wchschr. **27**. Nr. 45; C. **1901**. II. 1359) bereits Unterss. veröffentlicht hat. Vf. ist in Gemeinschaft mit JESS ebenfalls an diese Frage herangegangen.

Es ist nicht schwierig, Kaninchen durch Injektionen mit Pferdeblut so vorzubereiten, daſs sie für die Zwecke der spezifischen Fleischunters. mit Erfolg dienen können. Dies gelingt schon, wenn man Kaninchen in einer dreiwöchentlichen Behandlung zweitäglich je 5 ccm Pferdeblut beibringt. — Nach einer von BLUMENTHAL (vgl. SCHÜTZE, S. 141) gegebenen Vorschrift hatte Vf. für seine Verss. aus Pferdefleisch ein Muskeleiweiſs hergestellt, mit welchem Kaninchen in der üblichen Weise vorbehandelt wurden. Die Darst. des Muskeleiweiſses geschah so, daſs das fein zerhackte Fleisch mit W. $^1/_2$ Stunde lang gekocht und der Rückstand nach Entfernung des W. zur möglichsten Ausschaltung der Nukleoproteïde ausgepreſst u. in 500 ccm sd. 0,5%ige Natronlauge eingetragen wurde; nach 5 Minuten wurde koliert und die Kolatur noch heiſs so lange mit Essigsäure versetzt, als noch ein Nd. entstand. Jetzt wurde filtriert, der auf dem Filter befindliche Nd. mit W. nachgewaschen und noch feucht mit A. und dann mit Ä. verrieben. Der Nd. wurde in sterilisiertem W. Kaninchen injiziert. Das Serum der so behandelten Tiere gab nur in dem mit physiologischer NaCl-Lsg. gewonnenen Auszuge von Pferdefleisch eine Trübung; die Auszüge von Kalb-, Hammel- und Schweinefleisch blieben klar. Augenblicklich ist Vf. damit beschäftigt, Rauchwaren und Würste verschiedener Herkunft in gleichem Sinne zu behandeln.

Nach Vf. sind es die Serumglobuline (wie Unterss. von TSCHISTOWITSCH und BORDET, wie auch von WOLF es ergaben), welche die Rk. veranlassen. Fällt man erstere durch Sättigen des Serums mit $MgSO_4$ oder $(NH_4)_2SO_4$ (besser ist die Abscheidung der Globuline für diesen Zweck durch Dialyse, PROSKAUER) u. trocknet sie über H_2SO_4, so können sie noch nach längerer Zeit für die Rkk. angewendet werden. CORIN und STOCKIS konnten mit einem so gewonnenen „trockenen Serum" noch nach 2 Mon. erfolgreiche Resultate erzielen. Die Wirksamkeit nimmt allerdings nach und nach ab. Die Präzipitine, die in NH_3 und in H_3PO_4 l. sind, sich mit Sulfosalicylsäure und mit HNO_3 trüben, beim Erwärmen sich aber wieder l., ferner die Biuretrk. liefern, gehören wahrscheinlich zu den Eiweiſskörpern; ihre Natur ist noch nicht aufgeklärt. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 12. 30—38. [9/1.*] Berlin.) PROSK.

A. Funaro, *Über die chemische Zusammensetzung der Gallensteine.* Zwei äuſserlich in Gröſse, Farbe etc. höchst verschiedene Gallensteinagglomerate bestanden in beiden Fällen hauptsächlich aus Cholesterin und geringen Mengen färbender Bestandteile (Gallenpigmente) und zeigten auch quantitativ fast die gleiche chemische Zus., wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

Gallensteine	Nr. 1 Prozente		Nr. 2 Prozente	
Wasser (bei 100°)	4,60		4,50	
Cholesterin (und etwas Fett)	90,87		90,08	
Bilirubin (Chloroformauszug) [1]	0,81	3,05	0,19	1,77
Biliverdin (Alkoholauszug)	2,24		1,58	
Lösl. organische Substanzen (Schleim etc.)	0,14		1,53	
Mineralsubstanz [2] lösliche	0,71	0,88	0,45	2,72
Mineralsubstanz [2] unlösliche	0,17		2,27	
Gesamtphosphorsäureanhydrid	0,203		0,997	

[1]) Vf. läſst es dahin gestellt, ob dieses als das normale Pigment der Gallensteine anzusehen ist, aus dem die anderen Pigmente hervorgehen, und hält daher die Zahlen, die die Gesamtmenge der Pigmente angeben, für zuverlässiger.

[2]) Dieselbe enthält etwas Eisen, viel Kalk und Kali vor allem als Phosphate; Oxalate fehlen gänzlich.

Aus diesen Unterss. geht hervor, daſs die äuſseren Unterschiede der analysierten

Gallensteine nur aus der Verschiedenheit ihrer Bildungsbedingungen zu erklären sind. (L'Orosi **24**. 361—64. November 1901. Livorno. Städt. chem. Lab.) ROTH.

Armand Gautier, *Über eine sehr wirksame spezifische Behandlung der Sumpffieber.* Das Arsen ist in älterer Zeit oft als Spezificum gegen Malaria verwendet, später aber durch die Chininsalze vollständig verdrängt worden. Vf. hat nun gefunden, daſs die (wenig giftigen) Verbb., welche das As in organischer Bindung enthalten, nämlich die *Kakodyl-(Dimethylarsen-)säure* und die *Methylarsensäure*, in Form ihrer neutralen Natriumsalze [$(CH_3)_2As(ONa)\cdot O$, resp. $(CH_3)As(ONa)_2O$] subkutan injiziert, bei Malaria geradezu spezifisch wirken, und zwar auch bei febris quotidiana und bei perniciösen Fiebern und selbst in Fällen, welche sich gegen Chinin gänzlich refraktär verhalten. Die Injektionen sind schmerzlos. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 329—36. [10/2.*] Paris.) BURIAN.

Analytische Chemie.

Charles A. Peters und **Seth E. Moody**, *Die Bestimmung der Persulfate.* Den früheren Angaben (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **12**. 367; C. **1901**. II. 1267) ist hinzuzufügen, daſs die Vff. auch die Arseniatjodidmethode mit den anderen verglichen und eine gute Übereinstimmung mit dem Verf. nach GRÜTZNER, resp. LE BLANC und ECKARDT gefunden haben. (Z. anorg. Ch. **29**. 326—37. 19/2. Kent. Chemical Laboratory of Yale University.) BÖTTGER.

C. D. Harris, *Über die Bestimmung von citratunlöslicher Phosphorsäure.* Im North Carolina Departement of Agriculture wird die folgende Methode zur Bestimmung der citratunl. Phosphorsäure angewandt:

Aus 2 g Substanz wird die wasserl. H_3PO_4 ausgewaschen. Der Rückstand mit Filter wird in 100 ccm vollkommen neutraler Ammoniumcitratlsg. (D. 1,09), die im Wasserbade auf 65° erwärmt wurde, eingetragen und 30 Minuten lang in einer verschlossenen Flasche auf 65° erwärmt. Von 5 zu 5 Minuten wird geschüttelt. Dann wird möglichst schnell filtriert und der Rückstand mit 65° warmem, destilliertem W. gut ausgewaschen. Dann wird das Filter und sein Inhalt in der zuerst verwandten Digestionsflasche mit 40 ccm HNO_3 u. 20 ccm HCl gekocht, bis 15—20 ccm zurückbleiben. Diese werden auf 200 ccm verd. und 40 ccm (= 0,4 g der Probe) in einem 500 ccm-ERLENMEYER-Kolben mit 10—12 g Ammoniumnitrat u. etwas destilliertem W. versetzt, nachdem zuvor die überschüssige S. durch NH_3 abgestumpft worden ist. Nach Zusatz von 30 ccm frisch filtrierter Molybdänlsg. wird 30 Minuten lang in einer WAGNER'schen Schüttelmaschine geschüttelt. Dann wird filtriert, ausgewaschen u. titriert. Für die Filtration nach dem Digerieren mit Ammoniumcitratlsg. verwendet Vf. ein Filter, das aus einer Kombination von Kohlen- u. Saugfilter besteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 25—27. Januar 1902. [12/10. 1901.].) ALEXANDER.

P. Truchot, *Analyse von industriellem Kupfer.* (Schluſs von S. 543.) Zur Bestimmung von Selen und Tellur, welche im Kupfer aus dem Westen der Vereinigten Staaten häufig vorkommen, benutzt Vf. die Methode von KELLER (Engin. Min. J. **1896**. 157; C. **96**. I. 1028). Bei dieser Methode wird Phosphor zur Phosphorsäure oxydiert und geht in das Filtrat vom H_2S-Nd. über. Nach Vertreibung des H_2S fällt Vf. die Phosphorsäure zuerst als Ferriphosphat, dann mit Molybdänsäure. Schwefel wird nach dem vom Vf. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 374; C. **1900**. I. 62) beschriebenen Verf. bestimmt. Zur Bestimmung des Goldes löst man 50—100 g Kupfer in völlig chlorfreier Salpetersäure, filtriert, verascht das Filter vorsichtig und verarbeitet es auf trockenem Wege. Im Filtrat fällt man Silber als Chlorsilber und verarbeitet es gleichfalls auf trockenem Wege.

Vf. teilt folgende Analysen mit, die mit diesem Gange erhalten worden sind. I. Schwarzkupfer von Boléo, II. Blaustein von Boléo, III. und IV. elektrolytischer Schlamm von Butte-City (Kellex):

	I. Prozente	II. Prozente	III. Prozente	IV. Prozente
Kupfer	92,960	61,4200	11,010	13,820
Schwefel	1,003	22,9000	SO_4 5,268	10,680
Eisen	4,687	13,5900	—	0,800
Mangan	0,084	0,9940	—	—
Kobalt	0,738	0,3640	—	—
Nickel	0,197	0,1060	—	—
Zink	0,223	0,2140	—	—
Blei	0,116	0,0225	0,916	2,070
Antimon	0,012	0,0021	0,250	2,440
Arsen	0,009	—	2,107	1,090
Tellur	0,000	0,0000	1,174	0,892
Selen	0,000	0,0000	0,394	0,718
Phosphor	0,186	0,0199	—	—
Silber	0,0146	0,0063	53,894	55,150
Gold	0,0000	0,0000	0,2959	0,198

(Ann. Chim. anal. appl. **7**. 58—61. 15/2.) Woy.

F. A. Gooch und **O. S. Pulman jr.**, *Die Bestimmung der Molybdänsäure nach ihrer Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.* (Z. anorg. Ch. **29**. 353—58. — C. **1902**. I. 374.) Böttger.

L. Vanino, *Über Bariumsulfat als Reagens auf kolloidale Metalllösungen.* Während gewisse Substanzen, wie *Kohle*, *Eisen-* und *Aluminiumhydroxyd*, befähigt sind, in W. suspendierte oder gel. Stoffe den Lagg. zu entziehen und auf sich niederzuschlagen, wirken andere, z. B. *Bariumsulfat*, *Aluminiumphosphat* und *Zinnoxyd*, in gleicher Weise nur auf Suspensionen, nicht aber auf wirkliche Lagg. ein. Letztere Körper, von welchen der Schwerspat sich seiner hohen D. wegen am meisten empfiehlt, ermöglichen es, in wenigen Augenblicken festzustellen, ob die Färbung einer Fl. von einem wirklich gel. Körper herrührt, oder ob es sich nur um einen in der Fl. feinst verteilten Körper, also um eine kolloidale Lag., handelt. Schüttelt man Gentianin- oder Fuchsinlagg. mit Ba-Sulfat, so behalten die Fll. nach dem Absitzen des $BaSO_4$ ihre intensiv violette, bezw. rote Färbung unverändert bei; andererseits werden kolloidale Lagg. von Gold, Silber, Schwefelarsen etc. durch das Reagens fast momentan entfärbt. — Das Ba-Sulfat ist in seiner Anwendung bequemer, als das von Muthmann empfohlene *Gummi*. Schüttelt man eine kolloidale Lsg. mit einer Gummilsg. u. fügt dann A. hinzu, so lagern sich im ausgeschiedenen Gummi die suspendierten Teilchen unter Entfärbung der Fl. ab; löst man den Nd. in W., so tritt der ursprüngliche Farbenton der Lag. wieder hervor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 662—63. 22/2. [30/1.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) Stelzner.

A. Hasterlik, *Der chemische Nachweis von Pferdefleisch.* Die vom Vf. zum Nachweis von Pferdefleisch herangezogene Jodzahl des zwischen den Muskelfasern abgelagerten Fettes (Arch. Hyg. **17**. 440; C. **93**. II. 737) hat kürzlich in zwei Fällen die Aufdeckung einer Unterschiebung von Pferdefleisch ermöglicht. Ein Sauerbraten lieferte die Jodzahl 72,7, während küchenmäßig aus Rindfleisch zubereiteter Sauerbraten die Jodzahl 56,0 ergab. Gekochtes mageres Fleisch zeigte die Jodzahl 78,9. Bei Rindfleischkonserven für die bayrische Armee betrugen in 29 Fällen die Jodzahlen 41,9 bis 54,0. Für feingehacktes Fleisch ist Vf.'s Verf. nicht geeignet. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **5**. 156—58. 15/2. München.) Woy.

G. G. Pond, *Nachweis von Nitroglycerin in einer exhumierten Leiche.* Dem Vf. lag eine 4 Wochen nach der Beerdigung exhumierte, weibliche Leiche zur Unters. vor. Aus dem bei der Behandlung des Magens mit Wasserdampf nach DRAGENDORFF erhaltenen Destillate wurde mittels Ä. eine gelbliche M. isoliert, die als Nitroglycerin identifiziert werden konnte. Die im Magen enthaltene Menge betrug ca. 4 cg. Es wird angenommen, dafs die Verstorbene das Nitroglycerin als Abortivmittel hatte verwenden wollen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 18—20. Jan. 1902. [1/10. 1901]. Chem. Lab. of the Pennsylvania State College.) ALEXANDER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12g. Nr. 128554 vom 2/4. 1901. [6/3. 1902].

Aktien-Gesellschaft für Zink-Industrie vormals Wilh. Grillo, Oberhausen, Rheinl., und **Max Schroeder**, Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung poröser Kontaktmassen für katalytische Prozesse.* Das Verf. besteht darin, dafs durch die in gelöstem, flüssigem, breiigem oder schlammigem Zustande befindliche oder beim Erwärmen im Krystallwasser oder in aufgesaugter Fl. ganz oder teilweise schmelzbare Kontaktträgermasse, z. B. die l. Salze der Patentschrift 102244 (vgl. C. **99**. I. 1176) wie Magnesiumsulfat, welcher die eigentliche Kontaktsubstanz in irgend einer Form, z. B. als Platinchlorid beigemengt ist, ein event. erhitzter Gasstrom bis zur Austreibung des den gelösten, flüssigen, breiigen, schlammigen oder schmelzbaren Zustand bedingenden Bestandteiles (z. B. Wasser) der M. und Umwandlung derselben in eine für den Kontaktprozefs hinreichend widerstandsfähige starre Form hindurchgetrieben wird, zum Zwecke der B. von Kanälen, Blasen oder Poren in der Masse. Letztere wird dabei in geschlossenen Gefäfsen auf Siebböden schichtenweise derart aufgebreitet, dafs nach B. und Fertigstellung einer nicht zu dicken Schicht eine neue breiartige Schicht auf diese erste Schicht aufgetragen wird, worauf wieder der Gasstrom hindurchgetrieben wird etc., bis die Kontaktmasse die gewünschte Stärke erreicht hat. Dergestalt werden mehrere Siebböden unter Zwischenlassung eines Zwischenraumes in dem fraglichen Gefäfs mit Kontaktmasse beschickt, und können diese Gefäfse dann derart zum Kontaktprozefs verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 129871 vom 25/8. 1900. [6/3. 1902].

Commandit-Gesellschaft für den Bau von Feuerungs-, Verdampf-, und Trocken-Anlagen, L. Kaufmann & Co., Aachen, *Verfahren zur Hochkonzentration spezifisch schwerer Laugen.* Die Laugen werden mittels eines sich der Heizfläche anschliefsenden raschlaufenden Rührers in dünner Schicht über die Heizfläche verteilt, wodurch die Verdampfungsgeschwindigkeit erhöht, der Flüssigkeitswiderstand auf die aufsteigenden Dampfblasen vermindert und die Abscheidung der Dampfblasen von der Flüssigkeit erleichtert wird.

Kl. 12m. Nr. 128500 vom 30/12. 1900. [6/3. 1902].

Paul Martin, Paris, *Vorrichtung zur Überführung von salpetersaurem Barium in ein zur Fabrikation von Bariumdioxyd geeignetes Bariumoxyd.* Die Erhitzung des Bariumnitrats geschieht in Muffeln. Dabei ist die Anordnung getroffen, dafs der Boden zusammenliegender Muffeln mit einer eingeschobenen wasserdichten, metallischen Scheidewand versehen ist, welche eine sehr starke Erhitzung des Bariumnitrats gestattet, ohne ein Durchsickern von Material während des Schmelzens desselben zur Folge zu haben.

Kl. 12m. Nr. 129063 vom 25/11. 1900. [5/3. 1902].

Chemische Fabrik Innerste Thal, Langelsheim a. Harz, *Verfahren zur Gewinnung von Chlorbarium aus Rückständen, wie sie bei Abtreibung des Zinks aus mit Kalk und Kohle versetzten zink- und bariumhaltigen Kupferschlacken verbleiben.* Die Schlacken, wie sie z. B. bei dem Verf. der Patentschrift 126452 (vgl. C. **1901**. II. 1288) resultieren (vgl. auch Patentschrift 128919, s. S. 692), werden mit so viel Chlormagnesiumlauge übergossen, daſs später beim Rösten nur das Schwefelbarium, nicht aber auch das Schwefeleisen in das Chlorid übergeführt wird, worauf nach Abtreibung des Schwefelwasserstoffs geröstet und schlieſslich aus dem Röstgut das Chlorbarium durch Auslaugen entfernt wird. Beim Übergieſsen mit Chlormagnesiumlauge verläuft folgende Rk.:

$$BaS + FeS + CaS + MgCl_2 + H_2O = BaS + FeS + CaCl_2 + MgO + H_2S,$$

während beim Abrösten die folgende Rk. stattfindet:

$$FeS + BaS + CaCl_2 + MgO = FeS + BaCl_2 + CaS + MgO.$$

Die aus der Laugerei resultierenden Rückstände, der Hauptmenge nach aus $FeS + CaS + MgO$ bestehend, werden in Haufen gebracht und durch langsame Oxydation in Eisensulfat in bekannter Weise übergeführt.

Kl. 12o. Nr. 129255 vom 3/4. 1901. [4/3. 1902].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäure.* Zur Darst. von *Methylencitronensäure* läſst man gewöhnlichen oder polymeren *Formaldehyd* auf *Citronensäure* einwirken, indem man z. B. Citronensäure mit Paraformaldehyd so lange auf 140—160° erhitzt, bis die anfangs klare Lsg. sich zu trüben beginnt u. Krystalle ausscheidet. Der Methylencitronensäure, $C_7H_8O_7$, kommt wahrscheinlich die Konstitution $O<\frac{CH_2}{CO}>CO\cdot(CH_2\cdot CO_2H)_2$ zu. Methylencitronensäure schm. bei 208°; sie ist wl. in k. W., ll. in h. W.; die wss Lsg. ist gegen SS. ziemlich beständig, empfindlicher gegen Kohlensäure und kaustische Alkalien.

Aus der Methylencitronensäure lassen sich therapeutisch wertvolle Salze darstellen, wie z. B das Silbersalz, Quecksilbersalz, Magnesiumsalz, Hexamethylentetraminsalz. Das letztere ist ll. in W. im Gegensatz zur Methylencitronensäure.

Kl. 12p. Nr. 129238 vom 10/12. 99. [4/3. 1902].

Zühl & Eisemann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der albumosen- und peptonartigen Spaltungsprodukte der Proteïnstoffe mit aromatischen Oxy- oder Amidoverbindungen.* Es gelingt, aus den nicht gespaltenen Proteïnstoffen Verbb. der albumosen- und peptonartigen Spaltungsprodd. der Proteïnstoffe mit aromatischen Körpern darzustellen, indem man die Proteïnstoffe mit ein- oder mehrwertigen Phenolen oder aromatischen Aminen auf eine Temperatur über 150° erhitzt, event. mit einem Lösungsmittel und unter Druck.

Die Rk. erstrekt sich auf sämtliche aromatische Körper, die eine oder mehrere Hydroxyl-, bezw. Amidgruppen im Kern enthalten. Man erhält Verbb., die dem Äuſseren nach salzartige Verbb. der Eiweiſskörper zu sein scheinen und in ihrem Verhalten sich den Peptonsalzen nähern. Sie sind z. B. in A. l. und können aus dieser Lsg. mit dem mehrfachen Volum Ä. gefällt werden. Sie stellen, durch Ä. ausgefällt, flockige Massen dar, die an der Luft leicht Wasser anziehen und zu schmierigen, klebrigen Massen zusammenballen. Sie unterscheiden sich von den Salzen der Peptone mit anorganischen SS. und Basen durch ihre geringe Löslichkeit in W.

Durch Kupfersulfat- und Bleiacetatlsg. werden nur die Phenolalbumine, nicht aber die Anilinalbumine gefällt.

Von den allgemeinen Eiweiſsrkk. zeigen beide Gruppen die Violettfärbung mit

Kupfersulfat und Alkali und die Xantoproteinrk., während das MILLON'sche Reagens die Lsg. des Anilinalbumins purpurrot, die des Phenolalbumins orangerot färbt.

Starke SS., z. B. konz. Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, lösen die Prodd., u. bei darauf folgendem Verdünnen der Lsg. mit W. fallen die Prodd. unverändert aus.

Beim Anilinalbumin wurde ein Stickstoffgehalt von 11,79, beim Phenolalbumin ein Stickstoffgehalt von 10,23 festgestellt. Der Schwefelgehalt betrug in beiden Fällen unter 0,07.

Die Verbb. der albumosen- und peptonartigen Spaltungsprodd. der Proteïnstoffe mit aromatischen Substanzen sollen hauptsächlich in der Heilkunde Anwendung finden.

Ausführlicher beschrieben ist die Darst. der Prodd. aus *Albumin* und *Phenol*, *Guajakol*, *Resorcin*, *Sulfanilsäure* und *Benzidin*, ferner aus *Casein* und *Anilin*, sowie aus *Glutin* und *Anilin*.

Kl. 12q. Nr. 129164 vom 12/8. 1900. [1/3. 1902].

Albert Calmette, Lille, *Verfahren zur Umwandlung von Tannin in Gallussäure.* Das Verf. betrifft die bekannte Umwandlung von Tannin in Gallussäure mittels des hydrolysierenden Einflusses von Mikroorganismen und wird in der Weise ausgeführt, daſs man tanninhaltige Extrakte in Gärung versetzt vermittelst der Reinkultur oder des Enzyms eines dem Gallapfel eigentümlichen, *„Aspergillus gallomyces"* genannten Pilzes, der sich von *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum* bei weiſsem Mycelium durch graulichweiſse Früchte unterscheidet.

Kl. 22b. Nr. 129479 vom 4/10. 1900. [7/3. 1902].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung orangegelber Farbstoffe der Akridinreihe.* Die neuen orangegelben *Akridinfarbstoffe* werden erhalten durch Erhitzen von *Tetraamidoditolylmethan* mit *Methyl-*, bezw. *Äthylalkohol* und Salzsäure unter Druck. Die Rk. verläuft hierbei wesentlich anders als bei dem Verf. der franz. Patentschrift 241 916, Zusatz vom 12/3. 1895 (RITTER's Sammlung 1895. Nr. 26), bezw. der brit. Patentschrift 5114/95, wonach beim Erhitzen derselben Substanzen mit Schwefelsäure braunrote Akridinfarbstoffe erhalten werden.

Kl. 22d. Nr. 129495 vom 9/12. 1900. [4/3. 1902].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darst. brauner schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe aus Azofarbstoffen.* Die neuen Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn *Azofarbstoffe* aus α- und β-Naphtol, bezw. den Sulfosäuren der Naphtole mit Schwefelnatrium auf ca. 350° C. erhitzt werden. Die Verwendung von solchen Azofarbstoffen, welche als Komponente eine flüchtige Base, z. B. Anilin, enthalten, ergab, daſs diese bei der Rk. abgespalten wird; es ist daher die Amidoverb. der zweiten Komponente, welche den Farbstoff liefert. Es zeigte sich jedoch, daſs, abgesehen von der umständlicheren und teureren Methode, diese Amidoverbb. selbst weniger intensive Farbstoffe liefern als der entsprechende Azokörper; so z. B. erzeugt 1,2-Amidonaphtol ein weit weniger farbkräftiges Prod. wie *Anilin-azo-β-naphtol.* Dadurch erklärt sich die empirisch gefundene Thatsache, daſs ein rasches Verdampfen des im Schwefelnatrium enthaltenen W., bezw. die Verwendung trockenen Schwefelnatriums auf die Farbstoffbildung günstig wirkt, weil dadurch eine verfrühte vollständige Reduktion des Azofarbstoffs vermieden wird. Es ergiebt sich ferner, daſs hauptsächlich solche Azofarbstoffe sich eignen werden, die durch Kombination aus der Diazoverb. einer relativ billigen Komponente, wie Anilin oder Sulfanilsäure, erhältlich sind.

Kl. 22d. Nr. 129540 vom 30/7. 1901. [6/3. 1902].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung blaugrüner Schwefelfarbstoffe.* Die neuen Farbstoffe werden erhalten durch Erhitzen von *p-Dialkylamido-p'-oxydiphenylamin* mit Alkalipolysulfiden bei Ggw. von *Kupfersalzen.*

Aus p-Dialkylamido-p-oxydiphenylamin werden unter geeigneten Bedingungen schon sehr reine blaue Schwefelfarben erhalten (s. französische Patentschrift 303524 u. deren Zusätze), die im Handel die Bezeichnung *Immedialreinblau* führen. Nimmt man nun die Schmelze bei Ggw. von Kupfersalzen vor, so tritt anscheinend Kupfer in das Molekül ein; das anfänglich gebildete Schwefelkupfer verschwindet, und die Schmelze löst sich rückstandsfrei in W. Der Farbstoff behält seine Eigenschaften im wesentlichen bei, seine reinblaue Nüance wird jedoch in ein ebenso reines Blaugrün verwandelt.

Kl. 22d. Nr. 129564 vom 14/3. 1900. [5/3. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 127835 vom 7/12. 99.; s. S. 288.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffs.* Ein mehr braunschwarz färbendes Prod. erhält man, wenn in dem Verf. des Hauptpatents das dort verwendete Dinitrophenol durch das *Dinitrokresol* ($NO_2 : NO_2 : OH : CH_3$ wie 1 : 3 : 4 : 5) ersetzt wird.

Kl. 22e. Nr. 128904 vom 17/3. 1901. [28/2. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 121837 vom 21/7. 1900;
vergl. frühere Zus.-Pat. 127245 u. 128660; s. S. 610.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe.* In gleicher Weise wie das *p-Diamidobenzophenon* lassen sich auch die nach dem Verf. der Patentschrift 106497 (vgl. C. 1900. I. 741) darstellbaren, unsymmetrisch in einem Benzolkern alkylierten Derivate des p-Diamidobenzophenons, wie z. B. das *p-Diamidophenyltolylketon*, $NH_2 \cdot C_6H_4 — CO — C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot CH_3$, sowie die gleichfalls nach dem Verf. der genannten Patentschrift erhältlichen Alphylaminverbb. der Ketone *(Alphylauramine)* mit den im Haupt- u. den Zusatzpatenten genannten Indolkörpern zu sehr wertvollen basischen Farbstoffen kondensieren. Die aus der Anilinverb. des p-Diamidobenzophenons erhaltenen Farbstoffkörper sind identisch mit den entsprechenden aus p-Diamidobenzophenon selbst. Der Eintritt von Methylgruppen in einen Benzolkern des p-Diamidobenzophenons verschiebt die Nüance der aus ihm entstehenden Farbstoffe nur unwesentlich.

Beschrieben ist der Farbstoff aus *Pr_2-Methylindol (α-Methylindol, Methylketol)* und der *Anilinverbindung* (dem *Phenylauramin*) des *p-Diamidobenzophenons*, welch' letzteres gemäfs den Angaben der Patentschrift 106497 durch Reduktion mittels Schwefelnatrium in alkoh. Lsg. aus dem aus p-Nitrobenzylidenanilin, Anilin u. salzsaurem Anilin erhaltenen Kondensationsprod. dargestellt wird; ferner der Farbstoff aus demselben Indolkörper u. dem *o-Tolylauramin des p-Diamidophenyltolylketons*, welches in analoger Weise wie das vorgenannte Phenylauramin erhalten wird, u. der Farbstoff aus dem *Pr_{1a}-Äthyl-2-methylindol* und dem *p-Diamidophenyltolylketon*.

Kl. 53c. Nr. 129304 vom 22/7. 1900. [5/3. 1902].

Maria Borowski, Berlin, *Verfahren zum Konservieren von Eiern mittels Magnesia und Leinöl.* Die Eier werden mit einer aus etwa 1 Tl. *Magnesia* und 10 Tln. *Leinöl* bestehenden Mischung bestrichen. Die hiermit überzogenen und gut konservierten Eier sollen nicht, wie die *Kalkeier*, beim Kochen platzen.

Kl. 53c. Nr. 129326 vom 30/4. 1901. [5/3. 1902].

Bertha Bache-Wiig, Bon b. Christiania, *Verfahren zur Konservierung von Nahrungsmitteln, insbesondere von Eiern, durch Übergiefsen mit eingedickter Sulfitcelluloseablauge.* Die Nahrungsmittel, besonders *Eier*, werden durch Eintauchen in die eingedickte Sulfitcelluloseablauge mit einem schützenden Überzuge versehen, der beim Gebrauch sich leicht mit W. wieder entfernen läfst.

Schlufs der Redaktion: den 3. März 1902.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 Seiten gross-4, mit 4 Tafeln in Kupferstich und 21 Textfiguren.

Preis 10 Mark.

Der Verfasser bietet in diesem Werke eine historische Darstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen, und giebt dann eine eingehende Beschreibung von Berthelot's calorimetrischer Bombe und deren Anwendung. Den Schluss macht eine ausführliche Darlegung der bis jetzt zur Anwendung gebrachten Systeme des Eiscalorimeters.

Früher erschien in unserem Verlage:

W. Marckwald.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen,

welche bisher erkannt worden sind.

55 Seiten in-8. 1887. Preis 2 Mark.

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen CpHqOr

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl p + q + r.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

In dem vorliegenden Werke handelt es sich um ein neues Attribut der chemischen Elemente und Verbindungen, das vom Verfasser Densitätszahl genannt wird. Die gefundenen neuen Resultate liegen zwar ausserhalb des augenblicklich eingeschlagenen Weges der Wissenschaft, dürften sich aber für die physikalische Chemie von hoher Bedeutung erweisen.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques Cp Hq Or

et des Nombres de Densité des Eléments.

1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.

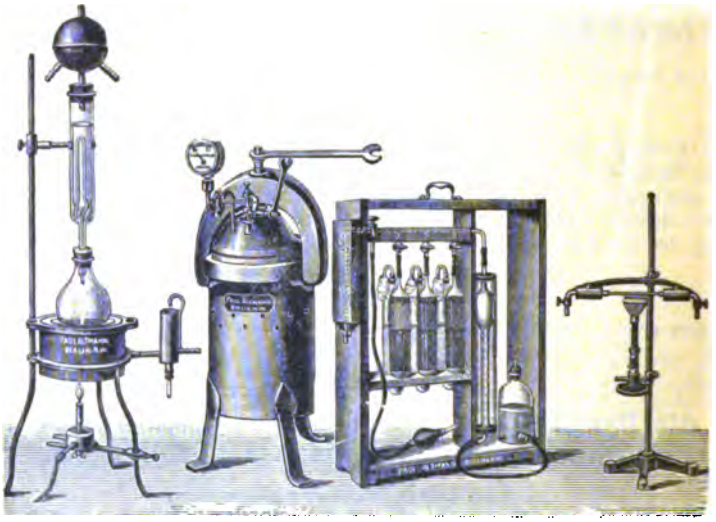
1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

THE FINANCIAL AND COMMERCIAL BANK, LIMITED.

(FINANZ- & HANDELSBANK.)

Capital, £ 800 000 Fully Paid. Aktienkapital RM. 6 000 000 Vollbezahlt.

28, Clemens Lane, Lombard Street, LONDON, E. C.

Telegramm-Adresse: AMIRALAT, LONDON.

***AN-* und *VERKAUF* von *Werthpapieren* an der *LONDONER* Börse. *BELEIHUNG* von sämmtlichen an Londoner und Berliner Börsen kurshabenden Werthpapieren bis *95 pCt.* des Kurswerthes, Lombardzinsfuss von *4 pCt.* angef. *Kontokurrenteröffnung.* Wechseldiscontirung. *Tägliche Kursberichte. Anfragen* über alle an der Londoner Börse gehandelte Effecten werden ausführlich beantwortet.**

Die Bandnummern von ca. 130 der wichtigsten Journale, aus denen regelmässig für das Chemische Centralblatt referirt wird, sind für den Zeitraum von 1887—1901 synchronistisch in

= zwei Zeittafeln =

geordnet, von welchen die erste den Zeitraum 1887—1896, die zweite die Jahre 1897—1901 umfasst. Diese Tafeln sind zusammen zum Preise von 1 Mark käuflich, die Tafel über die Jahre 1897—1901 wird einzeln zum Preise von 50 Pfg. abgegeben. Man bittet, die Beträge an die Geschäftsstelle der Deutschen chemischen Gesellschaft — Berlin *W.*, Sigismundstr. 4 — unter genauer Angabe der Adresse einzusenden, worauf die Zusendung portofrei erfolgen wird.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: F. Schneider, Berlin.

Nr. 13. S. 741—792.

Chemisches Central-Blatt.

1902. Bd. I.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Leipzig. — Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Dr. Böttger in Leipzig. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. Fahrenhorst in Berlin. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — Agronom J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. Henle in Hattenheim. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. Hönigsberger in Berlin. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Prof. Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

73. Jahrgang (5. Folge. 6. Jahrgang) 1902. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Anorganische Chemie. H. Pélabon, Einwirkung von Wasserstoff etc. 741. — H. B. Baker, Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff 741. — F. Clowes, Die durch Eintauchen von Blei in destilliertes Wasser hervorgebrachte chemische Veräuderung 742. — C. Friedheim und M. K. Hoffmann, Zur Analyse der niederen Molybdänoxyde etc. 742.

Organische Chemie. L. Meunier, Über einige mit Hilfe von Magnesiumamalgam erzielte Reaktionen 743. — Marcel Guerbet, Konstitution des Dibutyl- und des Diönanthylalkohols 743. — E. Ritter, Zur Kenntnis des Sitosterins 743. — Guiseppe Siboni, Kakodylsäure etc. 744. — H. Carette, Über einige Derivate des Methylnonylketons 744. — Emil Fischer und Alfred Dilthey, Einwirkung von Ammoniak etc. 745. — Arnaud, Konstitution der Tarirsäure 746. — O. Silberrad, Polymerisationsprodukte aus Diazoessigester 747. — Martin Krüger und Julius Schmid, Die Entstehung der Harnsäure etc. 747. — E. Nölting und G. Thesmar, Zur Kenntnis der Nitro- und Amidoderivate der Xylole 748. — Paul Cohn, Über o-Chlor-p-nitranilin 752. — Jacob Meyer und Otto Stillich, Einwirkung von Formaldehyd etc. 753. — P. Freundler und L. Béranger, Eigentümlichkeiten des Azobenzols etc. 754. — Theodor Posner, Zur Kenntnis der Disulfone 754. — S. Ruhemann, Kondensation von Phenolen etc. 757. — Emil Fischer u. E. Frankland Armstrong, Über die isomeren Acetohalogenderivate der Zucker etc. 758. — L. Maillard, Über den polymerisierten Zustand des gewöhnlichen Indigotins etc. 759. — Eduard Buchner u. Heinrich Schroeder, Derivate des 1,2-Pyrons oder Cumalins aus Pyrazolinen 759. — F. C. Garrett u. J. A. Smythe, Die im schottischen Schieferöl enthaltenen Basen 761. — E. Springer, Die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Alkaloide 761. — Emil Fischer u. Hermann Leuchs, Über Serin etc. 762. — S. Bondi, Über den Seidenleim 763. — Ernst Bendix, Bemerkungen zu: Die Entstehung von Glykogen aus Eiweiſs von Bernhard Schöndorff 764. — R. Ehrenfeld, Einwirkung von nascierendem Chlor auf Proteïnstoffe 764.

Physiologische Chemie. K. B. Lehmann, Wirkung von metallischem Kupfer etc. 765. — Paul Theodor Müller, Gerinnung des Caseïns etc. 765. — Max Matthes, Experi-

menteller Beitrag zur Frage der Hämolyse 766. — Swale Vincent, Die Eiweißkörper der glatten Muskelfasern 767. — Alonzo Engelbert Taylor, Vorkommen von Spaltungsprodukten der Eiweißkörper in der degenerierten Leber 767. — Emil Abderhalden, Das Verhalten des Hämoglobins etc. 768. — Fr. Kutscher u. J. Seemann, Zur Kenntnis der Verdauungsvorgänge im Dünndarm 768. — Beyer, Das Verhalten des löslichen Silbers im Körper 768.

Gärungschemie und Bakteriologie. M. Emm. Pozzi-Escot, Über eine erhebliche Fehlerquelle bei der Unters. der Diastasen 769. — Fr. Kutscher, Über das Hefetrypsin 769. — A. J. Brown, Enzymwirkung 769. — H. T. Brown und T. A. Glendinning, Geschwindigkeit der Hydrolyse von Stärke durch Diastase etc. 770. — K. B. Lehmann, Bildung von Oxydationsfermenten durch Bakterien 770.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Orla Jensen, Ranzigwerden der Butter 771. — Mansfeld, Fälschungen in Österreich-Ungarn 771. — F. Schaffer, Fälschungen in der Schweiz 773. — H. Kreis, Bericht des Baseler Kantonallaboratoriums für 1900 774.

Pharmazeutische Chemie. J. Boes, Die Darstellung von Schlangengiftserum 774. — A. Wolff, Furunkulin etc. 774. — Neue Arzneimittel etc. 774. 775.

Agrikulturchemie. A. Dojarenko, Der Stickstoff des Humus 776. — C. C. Moore, Über die verwertbaren mineralischen Pflanzennährstoffe im Boden 777. — P. Wagner, Nährstoffgehalt der Mistjauche 777; Stickstoffdüngung der Weinberge 777. — Theodor v. Weinzierl, Alpine Futterbauversuche 777.

Analytische Chemie. Causse, Eine für reine Wässer charakteristische Reaktion 778. — W. G. Lindlay, Kolorimetrische Methode zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen 779. — Bertram Blount, Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl etc. 779. — Alexander Sabeck, Zur Kenntnis der rationellen Analyse der Thone 779. — Paul Keppich, Die elektrolytische Abscheidung des Zinns aus Weißblechabfällen 780. — C. Bedall, Zur Prüfung des Leberthrans 781. — A. Cutolo, Nachweis künstlicher Farbstoffe etc. 781. — H. Causse, Nachweis von Fettsäuren etc. 781. — R. O. Herzog, Nachweis von Lysin etc. 781. — E. Merck, Zur Opiumunters. 782. — A. Demichel, Dichte des Zuckers in wässeriger Lösung 782. — R. Lépine u. Boulud, Bestimmung der Zucker im Blute 783. — E. Ritter, Über die Methoden, die zur Abscheidung der Cholesterine aus den Fetten und zu ihrer quantitativen Bestimmung verwendbar sind 783. — L. Mathieu, Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein 784. — Maurice Bernard, Die chemische Unters. des Weines 784. — G. A. Le Roy, Zur Pfefferunters. 784. — I. Ruhemann, Eine einfache Methode zur sofortigen quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Urin 784. — O. Schweissinger, Beitrag zur Harnkonservierung 786.

Technische Chemie. M. M. Richter, Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien 786. — K. B. Lehmann, Über die Abgabe von Schwermetallen von irdenen und emaillierten Gefäßen an Essigsäure 787. — Dietrich, Getrocknete Branntweinschlempen 787. — J. Boes, Über sizilische Muskat- und Malvasiaweine 787. — G. Bornemann, Fette und fette Öle 788. — Leopold Singer, Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse etc. 788. — Felix Kassler, Destillation von Fettsäuren 788. — W. Lippert, Über Neuerungen in der Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen 788. — **Patente** 789.

Namenregister.

Abderhalden, E. 768.
Armstrong, E. F. 758.
Arnaud 746.
Baker, H. B. 741.
Bedall, C. 781.
Bendix, E. 764.
Béranger, L. 754.
Bernard, M. 784.
Beyer 768.
Blount, B. 779.
Boes, J. 774. 787.
Bondi, S. 763.
Bornemann, G. 788.
Boulud 783.
Brown, A. J. 769.
Brown, H. T. 770.
Buchner, E. 759.
Carette, H. 744.
Causse 778.
Causse, H. 781.
Clowes, F. 742.
Cohn, P. 752.
Cutolo, A. 781.
Demichel, A. 782.
Dietrich 787.
Dilthey, A. 745.
Dojarenko, A. 776.
Ehrenfeld, R. 764.
Fischer, E. 745. 758. 762.
Freundler, P. 754.
Friedheim, C. 742.
Garrett, F. C. 761.
Glendinning, T. A. 770.
Guerbet, M. 743.
Herzog, R. O. 781.
Hilgendorff, G. 755.
Hoffmann, M. K. 742.
Jensen, O. 771.
Kassler, F. 788.
Keppich, P. 780.
Kreis, H. 774.
Krüger, M. 747.
Kutscher, F. 768. 769.
Lehmann, K. B. 765. 770. 787.
Lépine, R. 783.
Leuchs, H. 762.
Lindlay, W. G. 779.
Lippert, W. 788.
Maillard, L. 759.
Mansfeld 771.
Mathieu, L. 784.
Matthes, M. 766.
Merck, E. 782.
Meunier, L. 743.
Meyer, J. 753.
Moore, C. C. 777.
Müller, P. T. 765.
Nölting, E. 748.
Pélabon, H. 741.
Posner, T. 754.
Pozzi-Escot, M. E. 769.
Richter, M. M. 786.
Ritter, E. 743. 783.
Roy, G. A. Le 784.
Ruhemann, I. 784.
Ruhemann, S. 757.
Sabeck, A. 779.
Schaffer, F. 773.
Schmid, J. 747.
Schroeder, H. 759.
Schweissinger, O. 786.
Seemann, J. 768.
Siboni, G. 744.
Silberrad, O. 747.
Singer, L. 788.
Smythe, J. A. 761.
Springer, E. 761.
Stillich, O. 753.
Taylor, A. E. 767.
Thesmar, G. 748.
Vincent, S. 767.
Wagner, P. 777.
Weinzierl, T. v. 777.
Wolff, A. 774.

Chemisches Central-Blatt.

1902 Band I. Nr. 13. 26. März.

Anorganische Chemie.

H. Pélabon, *Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfide und Selenide.* Vf. hat die Gleichgewichtszustände, welche bei der Einw. von H auf Sulfide und Selenide eintreten, eingehend untersucht. Über die wesentlichen Resultate der Unters. ist bereits früher in einer Reihe von Einzelabhandlungen (vgl. C. **98**. II. 329; **99**. I. 1235; **1900**. I. 710. 949. 1010; II. 13. 709. 1228; **1901**. I. 363. 608. 927 u. **1901**. II. 844) berichtet worden. In der vorliegenden Arbeit sind diese Unterss. ausführlicher mitgeteilt und durch Verss. mit einige Seleniden, z. B. *Silberselenid*, *Arsenseleniden* u. *Wismutselenid* ergänzt, welche im wesentlichen zu analogen Resultaten führten. (Ann. Chim. Phys. [7] **25**. 365—432. März.) Hesse.

H. B. Baker, *Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff.* Die bisher mit der Absicht angestellten Experimente, nachzuweisen, ob Ggw. von Feuchtigkeit irgendwelchen Einfluſs auf die Vereinigung von H u. O ausübt, haben zu negativen Resultaten geführt. Es ist nun dem Vf. gelungen, durch Elektrolyse einer Lsg. sehr reinen Bariumhydroxyds beide Gase so rein und trocken zu erhalten, daſs mit dem Gemisch gefüllte Röhren, ohne daſs Vereinigung der Gase eintritt, auf Rotglut erhitzt werden können, während ungetrocknete Gase enthaltende Röhren leicht explodieren. Bei Einführung einer kleinen Menge destillierten Wassers in die trockenen Röhren erfolgt sofort Explosion. Gase, welche durch mehrtägige Berührung mit destilliertem Phosphorpentoxyd nur zum Teil getrocknet sind, verbinden sich nur langsam; so konnte in einem Falle durch 10 Minuten langes Erhitzen im Bunsenbrenner nur die Vereinigung von $^1/_8$ des Volums bewirkt werden. Es scheint daher, daſs Wasser nicht der einzige maſsgebende Faktor bei der Explosion der erhitzten Mischung ist. Auch höhere Temperaturen brachten keine Vereinigung zustande; so konnten Silberdrahtspiralen in der Mischung durch einen elektrischen Strom bis zum Schmelzen des Metalls erhitzt werden.

Um nachzuweisen, ob die feuchten Gase vielleicht meſsbar dissociiert sind, die trockenen dagegen nicht, wurden sie in Röhren besonderer Art eingeschlossen, in welchen noch eine Kontraktion von weniger als $^1/_{7000}$ ihres Volums erkannt werden konnte. Die Gase wurden vorher nur durch Überleiten über P_2O_5 getrocknet und 6 Monate lang im dunkeln Raum mit dem Pentoxyd in Berührung gelassen. Auf diese Weise wurden H, O, N, Luft und eine Mischung von H und O untersucht, ohne daſs in einem Falle auch nur die geringste Kontraktion entdeckt werden konnte. — Vf. fand ferner, daſs H und O im Sonnenlicht sich langsam vereinigen, und hierin liegt vielleicht der Grund dafür, daſs bei einigen früheren Verss. die Gase nicht trocken genug erhalten werden konnten, um eine Verb. zu verhindern. In den oben erwähnten Versuchsreihen wurde das Gemisch während des Kontakts mit P_2O_5 im Dunkeln gehalten, da sonst das bei der Vereinigung gebildete W. von dem Trockenmittel nicht genügend schnell würde aufgenommen werden können. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 40—41. 28/2. [19/2.*].) Fahrenhorst.

F. Clowes, *Die durch Eintauchen von Blei in destilliertes Wasser hervorgebrachte chemische Veränderung.* Bei Anwendung von reinem Blei und gewöhnlichem destillierten W. geht ein beträchtlicher Teil des Bleies wahrscheinlich als Hydroxyd in Lsg. Filtriert man die Lsg., so bleibt auf dem Filter ein in W. unl. Nd. der Zus. $3PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Um nachzuweisen, welche Rolle hierbei der gel. atmosphärische O und CO_2 spielen, wurde das W. durch Auskochen von Gasen befreit. In einer H-Atmosphäre oder im Vakuum mit Blei in Berührung gebracht, löste es dann nur noch 0,3 Teile Blei auf 1 Million Teile Wasser. Das Auskochen geschah in Kupferkesseln, da sich zeigte, daſs die aus Glasgefäſsen in das W. übergehenden löslichen Stoffe die Einw. auf Blei hemmten. Die mit jedem der beiden Gase allein oder ihren Mischungen erhaltenen Lösungsresultate zeigt folgende Tabelle:

	Prozente Blei nach		
	24 Stdn.	48 Stdn.	72 Stdn.
O allein	0,013	0,023	0,029
CO_2 allein	0,005	0,008	0,017
O + CO_2, gleiche Volume	0,003	0,003	0,003
8 Volume O auf 1 Volum CO_2	0,015	0,018	—

Es geht daraus hervor, daſs Sauerstoff das hauptsächlich wirkende Agens ist, während CO_2 eine dem vorhandenen Volum proportionale hemmende Wirkung ausübt. Dasselbe gilt auch, wie Vf. fand, bei Anwendung von Bleiglätte.

Die erste Einw. von lufthaltigem W. besteht in Oxydation und B. des Hydroxyds, welches als basisches Carbonat durch die anwesende CO_2 gefällt wird. Die Wirkung des O wird durch die Ggw. von CO_2 verhindert oder verzögert. Ebenso wird sie auch durch vollständiges Eintauchen des Bleies in Ggw. von Luft zunächst verzögert, obwohl das Endresultat bei ganz oder nur teilweise in das W. eintauchendem Blei dasselbe ist. Von den Substanzen, welche die Umwandlung verhindern, sind Schwefelsäure u. l. Sulfate am wirksamsten; weniger wirksam sind l. Carbonate u. noch weniger Calciumhydroxyd, welches, wenn in gröſserer Menge vorhanden, sogar die Einw. befördert. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 46—47. 28/2. [19/2.*].) FAHRENHORST.

C. Friedheim und **M. K. Hoffmann**, *Zur Analyse der niederen Molybdänoxyde und des metallischen Molybdäns.* Die Vff. waren gelegentlich einer Unters. über wasserlösliche, blaue Verbb. des Molybdäns genötigt, eine scharfe Methode zur Bestimmung der Menge des in ihnen vorhandenen niederen Molybdänoxyds auszuarbeiten, da die bisher benutzten Methoden (direkte Titration des aufnehmbaren O mittels $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ oder J) an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen. Zur Prüfung der Brauchbarkeit ihrer Methode hätten die Vff. eigentlich einer wasserlöslichen Verb. von genau bekanntem, niederem Oxydgehalt bedurft. Da das einzig in Betracht kommende sog. blaue Molybdänoxyd von GUICHARD (Thèses 22—24. Paris 1900) $MoO_2 \cdot 4MoO_3 \cdot 6H_2O$ sehr schwierig rein darzustellen ist, nahmen die Vff. ihre Kontrollversa. an wasserunlöslichem Molybdändioxyd vor.

Die Reindarstellung des Molybdändioxyds vollführten die Vff. unter Benutzung einer von GUICHARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 475; C. **1901**. I. 165) gemachten Beobachtung, daſs Molybdäntrioxyd mit HCl-Gas sich als Acichlorid verflüchtigt, während das Dioxyd unangegriffen zurückbleibt. Nachdem das Trioxyd 5—7 Stdn. im Wasserstoffstrome bei 450° reduziert war, erhitzt man das Gemenge in einem Strome von trockener HCl zur dunklen Rotglut. Die Operation wird zwei- bis dreimal wiederholt; die HCl wird schlieſslich in der Kälte durch CO_2 verdrängt. Das Dioxyd ist laut Analysen absolut rein.

Benutzte Untersuchungsmethoden. a) Maſsanalytische. Die auf ihren Gehalt an niederen Oxyden des Molybdäns zu untersuchende Substanz wird mit einer 10%igen reinen Ferriammoniumsulfatlsg. unter Zugabe von verd. H_2SO_4 u. W. zum Kochen bis zur Lsg. erhitzt. Nach der Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 + MoO_2 + H_2O = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + MoO_3$$

wird eine dem MoO_2-Gehalt entsprechende Menge Ferrosalz gebildet, die durch Titration mit $KMnO_4$ ermittelt werden kann. Das Ende der Rk. kann event. durch den von Rose-Finckener empfohlenen Zusatz von reinem Kaliumfluorid deutlicher erkennbar gemacht werden.

[Belege: u. a. 0,1072 g MoO_2 erforderten 33,70 ccm $KMnO_4$ (1 l = 0,4005 g disponibler O) = 12,59% O (Theorie 12,50% O).] Die Unters. wasserlöslicher Verbb. kann in der Weise verfahren werden, daſs man einen Überschuſs von $KMnO_4$ anwendet und diesen zurücktitriert. Die obige Methode läſst sich auch zur Oxydation von metallischem Mo benutzen, wodurch die Vff. eine neue Atomgewichtsbestimmung für Mo auszuführen gedenken. — b) Indirekte gewichtsanalytische. Die Vff. umgehen die vielfachen Übelstände, welche den Bestimmungen des Sättigungsgrades niederer Molybdänoxyde anhaften dadurch, daſs sie das Metall oder die niederes Oxyd enthaltende Verb. mit einer sehr verd. ammoniakalischen $AgSO_4$-Lsg. ca. 1 Stde. auf dem sd. Wasserbade erhitzen, 24 Stdn. unter Luftabschluſs stehen lassen und das ausgeschiedene Ag abdekantieren. Das Ag wird nach dem Auswaschen mit 10%igen NH_4NO_3 als Chlor- oder Rhodansilber bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 791—95. 22/2. [10/2.] Bern. Anorg. Univ.-Lab.) Höniggberger.

Organische Chemie.

L. Meunier, *Über einige mit Hilfe von Magnesiumamalgam erzielte Reaktionen.* Mg-Amalgam reagiert mit absolutem A. unter B. von *Magnesiumäthylat*, $Mg(OC_2H_5)_2$, weiſses Pulver, das ebenso wie die Alkaliäthylate durch Überleiten von trockenem Cl in Aldehyd übergeführt wird. Bei der Einw. des Mg-Amalgams auf absoluten A. entwickelt sich gleichzeitig ein sehr regelmäſsiger H-Strom, dieser Umstand empfiehlt die Anwendung des Mg-Amalgams als Reduktionsmittel z. B. für die Darst. gesättigter KW-stoffe aus Alkyljodiden. — Acetaldehyd wird durch Mg-Amalgam zu β-γ-Dioxybutan, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$, reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 472 bis 473. 24/2.*) Henle.

Marcel Guerbet, *Über die Konstitution des Dibutyl- und des Diönanthylalkohols.* Die Oxydation des vom Vf. (S. 298) dargestellten Dibutylalkohols, $C_9H_{18}O$, mit CrO_3 führt zunächst zu Dibuttersäure, $C_8H_{16}O_2$, und weiter zu einem Gemisch von CO_2, Dibuttersäure, Valeriansäure, Buttersäure u. Essigsäure; die Oxydation des Diönanthylalkohols, $C_{14}H_{30}O$, liefert Diönanthylsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, und ferner CO_2, Caprylsäure, Önanthylsäure, Valeriansäure, Buttersäure und Essigsäure. Hieraus folgt für die *Dibuttersäure* die Formel $CH_3(CH_2)_2CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und für die *Diönanthylsäure* die Formel $CH_3(CH_2)_3 \cdot CH(C_7H_{15}) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, so daſs dem *Dibutylalkohol* die Konstitution $CH_3 \cdot CH(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ und dem *Diönanthylalkohol* die Konstitution $CH_3(CH_2)_3 \cdot CH(C_7H_{15}) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ zukommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 467—69. 24/2.*) Henle.

E. Ritter, *Beiträge zur Kenntnis des Sitosterins.* Das (nach einem Verf. von Mauthner und Paschkis isolierte) Phytosterin der Weizen- und Roggenkeime ist zuerst von Burian (Monatshefte f. Chemie **18**. 557; C. **97**. II. 1028) unter dem Namen Sitosterin eingehend beschrieben und durch Darstellung verschiedener De-

rivate (Dibromid, Chlorid, Essigsäure-, Propionsäure-, Benzoesäureester, Sitosten und Sitostendibromid) charakterisiert worden. Der Verfasser prüft zunächst hinsichtlich des *Sitosterins* und seines *Benzoats* die Angaben von BURIAN nach und findet dieselben bestätigt, erteilt jedoch auf Grund seiner Analysen dem Sitosterin die Formel $C_{26}H_{43}\cdot OH + H_2O$ oder $C_{27}H_{45}\cdot OH + H_2O$, während BURIAN die Formel $C_{27}H_{43}\cdot OH + H_2O$ befürwortet hat. Spezifische Drehung des Sitosterins in Chloroform $\alpha[_D] = -33{,}91°$. Aus den Mutterlaugen wurde der von BURIAN als *p-Sitosterin* bezeichnete Körper erhalten.

Ferner hat Vf. einige neue Ester des Sitosterins dargestellt. *Zimtsäureester des Sitosterins.* B. Beim Erhitzen von Sitosterin mit Cinnamylchlorid auf 180°. Langgestreckte Blättchen aus h. A.; F. 158°; die erstarrende Schmelze zeigt Farbenspiel. — *Sitosterylpalmitat.* B. Beim Erhitzen von Sitosterin mit Palmitinsäure im Einschlufsrohr auf 145—150° oder im Kölbchen auf 200°. Kleinkrystallinisches Prod. von intensivem Seidenglanze aus A.; wl. in h., swl. in k. A.; F. 90°. — *Sitosterylstearat.* B. Beim Erhitzen von Sitosterin mit Stearinsäure auf 200°. Feine Nadeln von weicher Konsistenz aus h. A.; swl. auch in sd. A. Schm. bei 89—90° zu einer trüben Fl., die sich bei 118—119° klärt; bei abermaligem Schmelzen ist aber nur mehr ein einziger F. (89,5°) zu konstatieren. — *Sitosteryloleat.* B. Beim Erhitzen von Sitosterin mit Ölsäure auf 200°. Nach Zusatz von A. zu der öligen Schmelze bis zur bleibenden Trübung scheiden sich allmählich Krystalle aus; Büschel von Nadeln aus h. A.; F. 35,5°.

DARMSTÄDTER und LIFSCHÜTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1122; C. **98**. II. 12) haben angegeben, dafs das tierische Cholesterin durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge allmählich verändert wird. Vf. zeigt, dafs dies beim Sitosterin nicht der Fall ist; Sitosterin, 8—16 Stdn. lang mit doppelt-n. alkoh. Kalilauge erwärmt, zeigte sich, wenn überhaupt, höchstens zu 0,46% verändert. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 461—80. 25/2. 1902. [19/12. 1901.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums.) BURIAN.

Giuseppe Siboni, *Kakodylsäure und ihre Verbindungen.* (Fortsetzung von S. 628.) Vf. beschreibt folgende Salze und Verbb. der *Kakodylsäure*, indem er zum Teil genauere Vorschriften zu ihrer Darst. und Prüfung giebt: Na-Salz (das Handelsprod. enthält meist 2—3 Mol. W.), K-Salz, Li-Salz, Ag-Salz, Ca-, Ba- und Hg-Salz, sowie die Fe-Salze. Das Ferrosalz geht leicht in die Ferriverb. über; seine Lsg. giebt mit Citronensäure eine Grünfärbung, die auch beim Eindampfen der Lsg. bestehen bleibt, und zeigt der Rückstand nach Behandlung mit absolutem A. zur Entfernung der Citronensäure die Rkk. der Ferro- und Ferrisalze. Unter den übrigen vom Vf. erwähnten Verbb. der Kakodylsäure ist als neu hervorzuheben das *Kakodylat des Codeïns:* $(CH_3)_2AsO\cdot OH\cdot C_{18}H_{21}O_3N$, bereitet aus Bariumkakodylat und etwas überschüssigem Codeïnsulfat, rötlichweifses, krystallinisches, ziemlich zerfliefsliches Pulver, sll. in W. und A., wl. in Ä. Es reagiert neutral gegen Phenolphtaleïn, alkal. gegen Helianthin und Lackmus, nimmt mit $KMnO_4$ mehr und mehr eine Gelbfärbung an unter schliefslicher B. eines braunen Nd., giebt mit $CuSO_4$ allmählich in der Kälte, sogleich in der Wärme einen bläulichweifsen Nd., mit $FeSO_4$ in der Wärme einen blaugrünen Nd. und färbt sich beim vorsichtigen Erhitzen mit konz. H_2SO_4 und einigen Tropfen $FeCl_3$ intensiv blau (Codeïnrk.). — Vf. berichtet alsdann über die therapeutische Anwendung der verschiedenen Kakodylsäuresalze und -verbb. und stellt zum Schlufs die für den Gebrauch von Kakodylaten angegebenen Vorschriften zusammen. (Boll. Chim. Farm. **41**. 73—82. Februar.) ROTH.

H. Carette, *Über einige Derivate des Methylnonylketons.* Vf. hat das Studium des Methylnonylketons (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 1225; C. **1901**. I. 217) fortgesetzt und verschiedene neue Derivate dieses Ketons dargestellt. Mit HCN

reagiert es bei Ggw. von NH_3 unter B. eines *Nitrilalkohols* von der Zusammensetzung $\frac{CH_3}{C_9H_{19}}>C<\frac{OH}{CN}$, farbloses Öl, das auch im Vakuum nicht unzersetzt flüchtig ist. Unter der Einw. von kons. HCl geht dasselbe in *Methylnonylcarbinolcarbonsäureamid*, $\frac{CH_3}{C_9H_{19}}>C<\frac{OH}{CONH_2}$, über, perlmutterglänzende Plättchen (aus A.), F. 86—87°, l. in A. und Ä., wl. in h. W., unl. in k. W. Durch längeres Erwärmen mit kons. HCl wird das Amid in Methylnonylcarbinolcarbonsäure übergeführt. — Wenn man das aus Methylnonylketon und HCN gewonnene Reaktionsprod. längere Zeit mit starker HCl erhitzt, so erhält man einen in Plättchen krystallisierenden Körper vom F. 185°, dem wahrscheinlich die Formel $\frac{CH_3}{C_9H_{19}}>C<\frac{NH_2}{CO_2H}$ zukommt; daneben entsteht *Methylnonylcarbinolcarbonsäure*, $\frac{CH_3}{C_9H_{19}}>C<\frac{OH}{CO_2H}$, weiße Krystalle, F. 46°, ll. in A., Ä., unl. in W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 477—79. 24/2.*) HENLE.

Emil Fischer und **Alfred Dilthey**, *Einwirkung von Ammoniak auf die Alkylmalonester*. Während Malonester von wss. Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich vollständig in das Diamid verwandelt wird, reagieren die Monoalkylmalonester auch mit fl. oder alkoh. Ammoniak schon erheblich langsamer, und die Dialkylmalonester selbst bei höherer Temperatur fast gar nicht mehr. — Die hier zu Tage tretende Reaktionshinderung dürfte im wesentlichen strukturchemischer Art sein, wenn sie auch in mancher Beziehung der „sterischen Hinderung" durch o-Substituenten verwandt ist. Das Molekulargewicht der Substituenten ist nicht von Einfluſs. Da die sich leichter umsetzenden Monoalkylmalonester, wie der Malonester selbst, noch SS. sind, so steht die Amidbildung vielleicht zu der Salzbildung in Beziehung, u. es ist wahrscheinlich, daſs das Ammoniak unter Beteiligung des leicht beweglichen Methylenwasserstoffatoms zunächst zu einem Salz der Form $C_2H_5O_2C\cdot C(R):C(OC_2H_5)\cdot ONH_4$ addiert wird. Letzteres spaltet dann A. ab, u. unter Wanderung eines H-Atoms bildet sich ein Malonaminester, $C_2H_5O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$, mit dessen Estergruppe sich dann die Addition von NH_3 u. Abspaltung von A. wiederholt. — Auch bei der Amidbildung gewisser Fettsäureester dürfte der Vorgang ein ähnlicher sein: Der Trimethylessigester liefert nach A. BANNOW mit NH_3 kein Amid, und aus Phenylessigester ist weit leichter als aus Benzoësäureester ein Amid erhältlich. — Letzteres entspricht der Beobachtung von MENSCHUTKIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1429; C. **98**. II. 182), daſs die B. von Benzamid aus erhitztem benzoësaurem Ammonium viel langsamer erfolgt, als die Entstehung von Phenylacetamid aus NH_4-Phenylacetat.

Die Ausbeute an *Malondiamid*, $CH_2(CO\cdot NH_2)_2$, erreicht fast die theoretische, wenn man 20 ccm bei 0° gesättigtes alkoh. Ammoniak auf 3 g Malonester 5 Tage im Rohr bei Zimmertemperatur einwirken läſst. — Die Monoalkylmalonester, welche man nach CONRAD durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Jodalkyl und Na-Äthylat auf die alkoh. Lsg. des Malonesters gewinnt, sind nicht rein, sondern enthalten unveränderten Malonester und entsprechende Mengen der Dialkylmalonester. Sie wandeln sich in die Amide um, wenn man sie mit alkoh., bei —12° gesättigtem Ammoniak 25 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt oder sie mehrere Wochen der Einw. von fl. NH_3 bei Zimmertemperatur aussetzt. Gleichzeitig entstandenes Malonamid läſst sich durch Umkrystallisieren des Prod. aus W., in welchem es ll. ist, entfernen. — *Monomethylmalonamid*, $CH_3\cdot CH\cdot(CO\cdot NH_2)_2$. Krystalle aus W.; F. 216,5° (korr.). — *Monomethylmalonaminäthylester*, $C_2H_5O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$, läſst sich von gleichzeitig entstandenem Methylmalonamid durch Erwärmen des Rohprod. auf dem Wasserbade trennen; hierbei sublimiert er in manchmal ährenförmig verwachsenen Nadeln; F. 72,5°; sll. in W.; ll. in A.; fast unl. in Ä. — *Monoäthylmalonamid*, $C_5H_{10}O_2N_2$. Schm., aus W. umkrystallisiert,

bei 216° (korr.). — *Äthylester*, $C_7H_{13}O_2N$. Sublimiert in Nädelchen; F. 77° (korr.). — *Monopropylmalonamid*, $C_6H_{12}O_2N_2$. Spiefsförmige Krystalle aus W.; F. 184° (korr.). — *Äthylester*, $C_8H_{15}O_2N$. Sublimiert in häufig ährenförmig verwachsenen Nadeln; F. 101° (korr.); sll. in W., A. — Die nach CONRAD unter Anwendung von 2 Mol.-Gew. Jodalkyl u. Na-Äthylat bereiteten *Dialkylmalonester* enthielten stets wechselnde Mengen von Monoalkylestern; man reinigt sie am besten durch längeres Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 140—150°, filtriert nach dem Einengen der Fl. vom ausgeschiedenen Amid des Monoalkylesters ab, schüttelt mit W. durch, äthert aus und fraktioniert den Ätherrückstand. — Nach V. MEYER besteht bei den aromatischen Säureestern eine gewisse Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen B. u. Verseifung dieser Ester. Eine gleiche Regelmäfsigkeit liefs sich bei der *Verseifung von Malonamiden* nicht auffinden. Diäthyl- und Dipropylmalonamid werden zwar von Alkali viel schwerer angegriffen als Malonamid u. dessen *C*-Monoalkylderivate, doch zeigte das Dimethylmalonamid diesen Unterschied nur in geringem Mafse. — Wie E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3266; C. **99**. I. 339) gezeigt hat, erfolgt die Verseifung der Amide durch Alkali in vielen Fällen rascher, wenn das Molekül neutral ist; bei den Malonamiden ist aber gerade das Gegenteil der Fall. Da ferner Dimethyl- und Diäthylmalonamid ganz ungleich leicht verseifbar sind, so dürfte die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit hier nicht durch struktur-, sondern durch stereochemische Momente bedingt sein.

Bei Verss., die *Dialkylmalonamide* durch Erhitzen der Ammoniumsalze der zugehörigen SS. zu gewinnen, zers. sich diese Salze unter Abspaltung von CO_2 und B. von Dialkylessigsäureamiden. Durch 25-stündiges Erhitzen von NH_4-Diäthylmalonat auf 180° wurden 85% der Theorie an *Diäthylacetamid*, $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$ (F. 107°), erzielt. — Die Ausbeute an *Dipropylacetamid*, $(C_3H_7)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$, das, aus W. u. A. umkrystallisiert, bei 123° schm., war auf diesem Wege sogar fast quantitativ. — Als einzige Methode zur Darst. der Dialkylmalonamide blieb nur die Umsetzung der betreffenden Säurechloride mit Ammoniak in gut gekühlter äther. Lsg. oder mit festem Ammoniumcarbonat übrig. — *Diäthylmalonsäurechlorid*, $(C_2H_5)_2C(CO \cdot Cl)_2$, wurde durch gelindes Erwärmen der S. mit PCl_5 dargestellt u. durch Fraktionieren gereinigt; Kp. 196,5—197,5°. — *Diäthylmalonamid*, $(C_2H_5)_2C(CO \cdot NH_2)_2$. Flächenreiche, vielfach prismatisch ausgebildete Krystalle oder lange, oft zu plattenförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln aus W.; F. 224° (korr.); l. in ca. 13,5 Teilen h. W., fast unl. in Ä.; in A. schwerer l. als in W. — *Dipropylmalonamid*, $C_9H_{18}O_2N_2$, aus *Dipropylmalonsäuredichlorid* (Kp. 221—223°); zentimeterlange Nadeln aus W.; F. 214° (korr.); l. in 72 Teilen sd. W. — Das von THORNE (J. Chem. Soc. London **39**. 545) aus Dimethylmalonamid u. alkoh. Ammoniak bei 120° in geringer Menge erhaltene Amid ist Monomethylmalonamid, hervorgegangen aus den kleinen Quantitäten Monomethylmalonester, welche im synthetischen Dimethylmalonester stets vorhanden sind. Das aus (rohem) Dimethylmalonylchlorid u. Ammoniak gewonnene *Dimethylmalonamid*, $C_5H_{10}O_2N_2$, schied sich aus W. in flächenreichen, derben, manchmal säulenförmig ausgebildeten Krystallen vom F. 261° (korr.) ab. — *Amidbildung des Benzoësäure- und Phenylessigsäureäthylesters.* Als 3 g des ersteren Esters mit 20 ccm bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak 26 Stunden auf 125° erhitzt wurden, betrug die Ausbeute an Benzamid nur 5,37% der Theorie, während bei 175° 16,8% gewonnen wurden; die Menge des unter gleichen Bedingungen aus Phenylessigester erhältlichen Phenylacetamids war dagegen mehr als viermal so grofs: 23,4, bezw. 75% der Theorie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 844—56. 22/2. [10/1.*] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

STELZNER.

Arnaud, *Über die Konstitution der Tarirsäure.* Vf. hat die aus der Frucht einer Picramnia Tariri isolierte Tarirsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 79; **122**. 1000; C. **92**. I. 281; **96**. I. 1262) behufs Erforschung ihrer Konstitution

der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. und mit rauchender HNO_3 unterworfen. In beiden Fällen resultierten Adipinsäure u. Laurinsäure, die Rk. verläuft also nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{32}O_2 + H_2O + 3O = C_{12}H_{24}O_2 + C_6H_{10}O_4.$$

Hiernach muſs man der Tarirsäure die Formel $CH_3(CH_2)_{10}C \vdots C(CH_2)_4CO_2H$ zuschreiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 473—75. 24/2.*) HENLE.

O. Silberrad, *Polymerisationsprodukte aus Diazoessigester.* Die Arbeit beschäftigt sich, in Fortsetzung der früheren Unters. von HANTZSCH und SILBERRAD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 58; C. **1900**. I. 456) mit den Polymeren des Diazoacetamids. Es wurde eine dritte Reihe polymerer Prodd. aus Diazoessigester aufgefunden, deren beständigster Vertreter das Amid zu sein scheint. Diese Verb., bisher als Pseudodiazoacetamid, $C_3HN_4(NH)_3(CONH_2)_3$, bekannt, ist in Wirklichkeit *Imidoazoacetamid*, $NH:C(CONH_2)\cdot N:N\cdot C(CONH_2)NH$, und ihre Konstitution wurde hauptsächlich durch ein vergleichendes Studium der Einw. verschiedener Reagenzien auf sie selbst u. ihre Isomeren in den anderen zwei Reihen polymerer Derivate des Diazoacetamids, die C- u. N-Dihydrotetrazindicarbonsäureamide, aufgeklärt. Charakteristisch ist besonders die Einw. von Alkalien auf diese Verbb. Die C- und N-Dihydrotetrazindicarbonsäureamide erleiden hierbei in normaler Weise Verseifung und zeigen keine Neigung zur Salzbildung. In Ggw. von Quecksilber jedoch bildet das zum erstenmal dargestellte *N-Dihydrotetrazindicarbonsäureamid* eine so beständige Verb., daſs sogar verlängertes Kochen mit konz. NaOH das Amid nicht verseift.

Pseudodiazoacetamid liefert dagegen zuerst ein Imidosalz, z. B. das NH_4-Salz, $NH:C(CONH_2)\cdot N:N\cdot C(CONH_2)N(NH_4)$, und durch die Analyse dieser Salze wurde zuerst erkannt, daſs die Verbindung ein bimolekulares Polymeres des Diazoacetamids ist. Bei weiterer Einwirkung des Alkalis treten dann sekundäre Rkk. ein. So giebt Barytwasser beim Erwärmen imidoazoessigsaures Barium, $\overset{Ba}{\overbrace{CO_2\cdot C(NH)\cdot N:N\cdot C(NH)\cdot CO_2}}$. Bei längerer Behandlung mit wss. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur entsteht neben einer kleinen Menge Diazoacetamid Isodiazoacetamid, $CONH_2\cdot C<\overset{NH}{\underset{N}{\downarrow}}$, dessen Konstitution durch die Einw. auf Benzaldehyd und die hierbei stattfindende B. von Benzalazin erkannt wurde. Und konz. NaOH bei 100° führt endlich zur Bildung von Bisdiazoessigsäure. — Von Interesse ist ferner noch die Einwirkung von Stickoxyd, wobei entweder Triazolnitrat, $CH<\overset{NH:HNO_3}{N=\!=\!=N}>CH$, (ein Derivat des N-Dihydrotetrazins), oder Bisazooxyessigsäure, $COOH\cdot CH<\overset{O}{\underset{N-N}{\overset{|}{N-N}}}>CH\cdot COOH$ (ein Derivat des C-Dihydrotetrazins), erhalten werden kann. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 44—45. 28/2. [19/2.*].) FARENH.

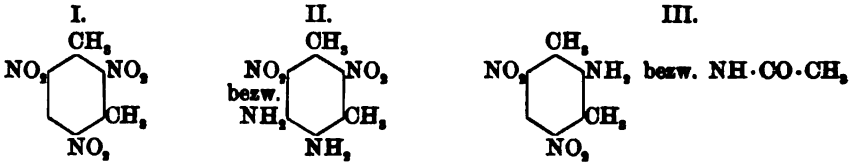
Martin Krüger und **Julius Schmid**, *Die Entstehung der Harnsäure aus freien Purinbasen.* Die zuerst von MINKOWSKI nachgewiesene Steigerung der menschlichen Harnsäureausscheidung durch *Hypoxanthin*genuſs beruht weder auf einer leukotaktischen Wirkung, noch auf einer synthetischen Verarbeitung des Hypoxanthins zu Nukleïn oder Nukleïnvorstufen, da sich nach Hypoxanthinaufnahme keine Leukocytose u. keine Änderung der P-Ausscheidung findet; vielmehr geht das Hypoxanthin direkt in die Harnsäure über. Die Harnsäurevermehrung betrug in MINKOWSKI's Vers. 48,6%, in einem Experiment von BURIAN und SCHUR 46,2%, in dem Vers.

der Vff. 62,3% des eingenommenen Hypoxanthins. — Nach *Xanthin*verabreichung beobachteten BURIAN und SCHUR eine Harnsäuresteigerung, die nur ca. 27—30% des Xanthins entsprach; doch fand sich ein grofser Teil des schwerl. Xanthins in den Fäzes wieder, und unter Berücksichtigung dieses nicht resorbierten Anteils ergab sich aus dem Vers. von BURIAN und SCHUR, dafs von dem wirklich aufgenommenen Xanthin, ähnlich wie vom Hypoxanthin, ungefähr die Hälfte in Form von Harnpurinen in den Harn übergegangen war. Vff. beobachteten dagegen nach Verabreichung eines viel gröfseren Xanthinquantums, dafs nur 11,2% des schwerl. Purinstoffs als Harnpurine (10,2% als Harnsäure, 1% als Purinbasen) im Urin erschienen; die Fäzes wurden nicht untersucht.

Nach Adenin- u. Guaninfütterung sind bisher noch keine Harnpurinvermehrungen beobachtet worden. Vff. zeigen indessen, dafs beim Menschen vom Purin-N des *Adenins* 40,7—41,2% als Harnsäure und 2,6—3,7% in Form von Purinbasen ausgeschieden werden. Auch nach Verabfolgung von *Guanin* konstatierten Vff. eine — allerdings geringfügige — Vermehrung der ausgeschiedenen Harnsäure. Die Kleinheit des ausgeschiedenen Bruchteils in diesem Falle dürfte auf mangelhafter Resorption der Substanz im Darme beruhen. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 549—65. 25/2. [21/1.] Breslau. Medis. Klinik.) BURIAN.

E. Nölting und **G. Thesmar**, *Zur Kenntnis der Nitro- und Amidoderivate der Xylole.* I. Über Dinitroxylidine und Nitroxylylendiamine. Durch gemäfsigte Reduktion des früher als „Dinitropetrol" bezeichneten Trinitro-m-xylols (I.) (F. 182°) haben BUSSENIUS und EISENSTUCK (LIEBIG's Ann. **113**. 159. 165) ein Dinitroxylidin (F. 191—192°) und ein Nitroxylylendiamin (F. 212—213°) erhalten, welche von FITTIG u. VELGUTH (LIEBIG's Ann. **148**. 6) untersucht wurden. MIOLATI u. LOTTI (Gaz. chim. ital. **27**. I. 297) stellten aus dem Diamin durch Entamidierung das vic.-Nitro-m-xylol dar, wodurch die Konstitution der beiden Verbb. festgestellt ist (Formel II.). Die Vff. haben jetzt das von NÖLTING und STÖCKLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 568) aus *v*-Metaxylidin erhaltene Dinitro-m-xylidin (III.) mit Schwefel-

I. II. III.

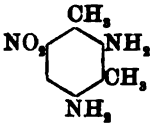


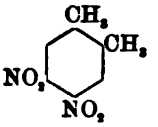
ammonium reduziert zu einem Nitroxylylendiamin (IV.): *4,6-Dinitro-2-acetylamino-1,3-xylol* (III.) erhält man durch Nitrieren von *v*-Acetxylidin, in H_2SO_4 gel., mit Salpeterschwefelsäure. Weifse Nadeln aus verd. A.; F. 228—229° unter Zers. Durch Verseifen mit kons. HCl erhält man *4,6-Dinitro-2-amino-1,3-xylol* (III.). Gelbe Blättchen aus Alkohol; F. 174—175°. Durch Reduktion mit Schwefelammonium in üblicher Weise liefert es *6-Nitro-2,4-diamino-1,3-xylol*, $C_8H_{11}N_3O_2$ (IV.); orangegelbe Nadeln aus sd. W.; F. 151—152°; ll. in A., wl. in W. Aus dieser Rk. folgt erneut, dafs für Schwefelammonium in Polynitrokörpern stets die am wenigsten orthoständige Nebengruppen enthaltende Nitrogruppe angreift.

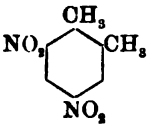
II. Über Di- und Trinitro-o-xylole. Bisher waren bekannt ein von DROSSBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2519) gefundenes Dinitro- (F. 71°) und ein Trinitroderivat (F. 178°). Die Vff. gingen nun zur Darst. von Dinitro-o-xylolen vom vic.-Nitro-o-xylol und seinem as. Isomeren (F. 30°) aus; die Vermutung, dasselbe Dinitro-o-xylol zu erhalten, erwies sich nur im beschränkten Mafse richtig.

Nitrierung des 4-Nitro-1,2-xylols. Man löst die Verb. in kons. H_2SO_4 und läfst bei gewöhnlicher Temperatur Salpeterschwefelsäure einwirken. Nach 10 Min.

langem Erwärmen auf dem Wasserbade gießt man in W. Durch fraktionierte Krystallisation aus A. erhält man 2 Prodd.: 1. *4,5-Dinitro-1,2-xylol*, $C_8H_8N_2O_4$; feine, weiße Nadeln; F. 115—116°; wl. in sd. W., sonst ll. Durch vollständige Reduktion liefert es ein o-Diamin, mit alkoh. NH_3 bei 150° *5-Nitro-4-amino-1,2-xylol* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2248; C. **1901**. II. 467). 2. Das leichter l. *4,6-Dinitro-1,2-xylol*, $C_8H_8N_2O_4$ (VI.); Nadeln vom F. 75—76°; liefert durch partielle Reduktion

IV. 

V. 

VI. 

mit NH_4SH *6-Nitro-4-amino-1,2-xylol* (F. 74—75°) und durch totale o-Xylylen-m-diamin (F. 66—67°). Es ist wahrscheinlich identisch mit dem Prod. von DROSSBACH (F. 71°; vgl. oben). Es läßt sich aus dem Rohprod. auch noch in folgender Weise erhalten: Man erhitzt das letztere mit konz. alkoh. NH_3 6 Stdn. auf 150—160°, wodurch das o-Dinitroderivat in o-Nitro-o-xylidin (F. 139—140°) verwandelt wird, das nach dem Verjagen des A. mit HCl aufgenommen wird. Nach einmaligem Krystallisieren aus A. ist die m-Dinitroverb. rein.

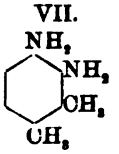
Die Nitrierung des 3-Nitro-1,2-xylols führt zu einem Prod. komplexer Natur (vom F. ungefähr 0°), das noch nicht genauer untersucht ist, wahrscheinlich aber größere Mengen des m-Dinitroderivats enthält.

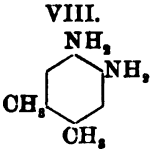
Trinitro-o-xylol. o-Xylol wird in einem Gemisch von anhydridhaltiger H_2SO_4 und HNO_3 nitriert. Die energische Rk. wird durch viertägiges Erhitzen im Wasserbade beendet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des mit W. ausgefällten Prod. aus A. erhält man schließlich ein bei 179—180° schm. Prod. (2 g aus 20 g Xylol), das sich als *Trinitro-m-xylol* (F. 182°) erwies, von einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials durch m-Xylol herrührend. Ein anderes Prod. wurde nicht erhalten; o-Xylol vermag demnach kein Trinitroderivat zu liefern. Die Vff. überzeugten sich noch durch gleiche Behandlung von 1,2 : 4-Nitro-o-xylol von der Richtigkeit ihrer Anschauung.

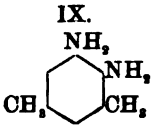
III. Über die isomeren Xylylendiamine. Von den 11 theoretisch möglichen waren 6 länger bekannt; 4 wurden kürzlich von BRAUN und den Vff. (l. c.) erhalten; die Vff. haben jetzt das letzte unbekannte, das Paradiamin des m-Xylols, dargestellt und sämtliche Verbb. einer vergleichenden Unters. unterworfen.

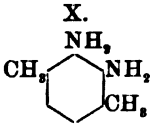
Man stellt sie durch Reduktion der Dinitroxylole, Nitroxylidine oder der entsprechenden Amidoazoverbb. mit Zinn und HCl dar; Nitroxylidine lassen sich einfacher durch Zn-Staub in neutraler Lsg. reduzieren (BAMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 250). Die Xylylendiamine sind sehr beständige Verbb.

1. *3,4-Diamino-1,2-xylol* (VII.) entsteht durch Reduktion des 4-Nitro-3-amino-1,2-xylols (F. 118—119°) a) mittels Sn und HCl. Man trägt das Nitroxylidin in ein Gemisch von Sn und HCl unter Abkühlen, verdampft die HCl auf dem Wasserbade, verd. mit W. und fällt das Sn mit H_2S bei 45°. Das im eingeengten Filtrate befindliche salzsaure Salz wird mit Soda zers. und das Gemisch mit Bzl. h. extrahiert. Das Diamin scheidet sich teils freiwillig, teils durch Zusatz von Lg. ab. — b) mit

VII. 

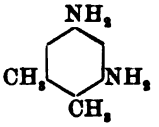
VIII. 

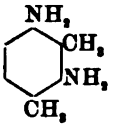
IX. 

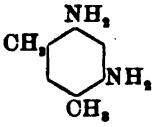
X. 

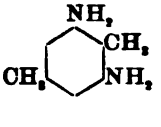
Zn-Staub. Man löst das Nitroxylidin in wenig h. A., setzt Zn-Staub und W. zu,

erhitzt ca. 5 Min. zum Sieden und übersättigt mit HCl. Weitere Behandlung wie sub a). Quadratische Täfelchen vom F. 89°; ll. in A., W., Bzl., wl. in Lg. Diacetylverb., $C_{12}H_{16}O_2N_2$, weiße Nadeln aus Bzl.; F. 196—197°. — 2. *4,5-Diamino-1,2-xylol* (VIII.) entsteht aus dem entsprechenden Nitroxylidin nach Verf. b). Perlmuttergl. Blättchen aus W.; F. 125—126° (wasserfrei); ll. in A., sd. W.; wl. in k. W. und Lg. Diacetylverb., $C_{12}H_{16}O_2N_2$, weiße Nadeln; F. 227—228°; ll. in A. — 3. *3,5-Diamino-1,2-xylol* (XI.) entsteht durch Reduktion des 5-Nitro-3-amino-1,2-xylols. Weiße Nadeln aus A.; F. 66—67°; sll. in W., A. Diacetylverb., $C_{12}H_{16}O_2N_2$, weiße Nadeln vom F. 240—241°. — 4. *3,6-Diamino-1,2-xylol* (XV.) entsteht entweder durch Reduktion des entsprechenden Nitroxylidins oder durch Kuppeln des vic.-o-Xylidins mit Diazobenzol-m-sulfosäure und Spaltung der Amidoazoverb. mit Sn und HCl. Man diazotiert m-aminobenzolsulfosaures Ca und versetzt die Lg. mit Na-Acetat u. vic.-o-Xylidin. Das abgesaugte Kuppelungsprod. wird in einem Gemisch von Sn und konz. HCl gespalten. Schwach gelbliche Nadeln aus Bzl. vom F. 116°; sll. in W. u. A., ll. in Bzl. Diacetylverb., $C_{12}H_{16}O_2N_2$, weiße Nadeln; F. 275—276°. — 5. Über *4,5-Diamino-1,3-xylol* (IX.), 2,4-Diamino-1,3-xylol, 4,6-Diamino-1,3-xylol

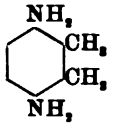
XI. 

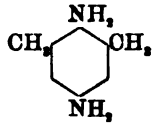
XII. 

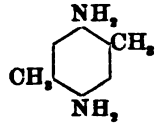
XIII. 

XIV. 

vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2427. — 6. *2,5-Diamino-1,3-xylol* (XVI.) erhält man durch Kuppeln des vic.-m-Xylidins mit Diazobenzol-m-sulfosäure und Reduktion des gebildeten Azokörpers. Blättchen aus Lg.; F. 103—104°; ll. in W., A., wl. in Lg. — 7. *2,3-Diamino-1,4-xylol* (X.) (Nadeln aus Benzol vom F. 75°) entsteht durch Reduktion des entspr. Nitroxylidins. Dasselbe Prod. wurde von Nölting u. Holzach durch Nitrierung des Aceto-p-xylidins in schwefelsaurer Lsg. bei 50° und Trennung der o- und p-Prodd. durch Wasserdampf gewonnen. — *2,6-Diamino-1,4-xylol* (XIV.) (gelbliche Nadeln vom F. 102—103°) entsteht durch Reduktion des entsprechenden Dinitroxylols. Dieses erhält man leicht aus rohem Dinitro-p-xylol durch Wegschaffen der o-Dinitroverb. mit ammoniakalischem A. Nadeln aus A.; F. 123°. — 9. *2,5-Diamino-1,4-xylol* (XVII.) durch Reduktion des entsprechenden Nitroxylidins. Schwach gelbliche Nadeln aus Bzl.; F. 149—150°.

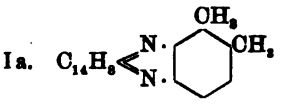
XV. 

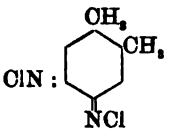
XVI. 

XVII. 

Xylophenanthrazine. Sie entstehen leicht durch Kondensation von o-Xylylendiaminen mit Phenanthrenchinon in essigsaurer Lsg.; mit konz. H_2SO_4 geben sie blutrote Färbungen. *1,2-Xylophenanthraxin*, $C_{22}H_{16}N_2$ (Ia.). Gelbliche Nadeln; F. 233 bis 234°; swl. in allen Lösungsmitteln. — *2,3-Xylophenanthraxin;* F. 291—292°; swl. — *1,3-Xylophenanthraxin;* F. 206—207°; leichter l. in Eg. — *1,4-Xylophenanthraxin;* F. 285—286°.

Xylo-o-chinondichlordiimide. Die Chlorhydrate der Xylylen-p-diamine liefern mit wss. Chlorkalklsg. Chinondichlordiimide, analog dem p-Phenylendiamin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 47); auch o-Xylylen-o-diamin konnte in dieser Weise in ein Chinonchlorimid (IIa.) verwandelt werden. Eine ähnliche Verb. der Naphtalinreihe war schon von Friedländer und Reinhardt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 238) erhalten worden. *1,2-Xylochinon-(4,5)-dichlordiimid*, $C_8H_6N_2Cl_2$ (IIa.), entsteht durch

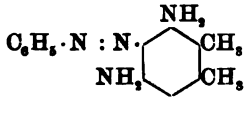
Ia. 

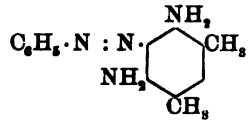
IIa. 

Versetzen einer abgekühlten verd. essigsauren Lsg. von o-Xylylen-o-diamin mit überschüssiger Chlorkalklsg. Der hellgelbe Nd. wird in wenig Ä. gel. und mit calc. K_2CO_3 und Tierkohle geschüttelt; hierauf wird der Ä. im Vakuum verjagt. Hellgelbe Nadeln, die sich bei 70° bräunen, bei 85° schwärzen und bei 87° heftig explodieren. Sll. in A., sl. in A., unl. in W. Nach 24 Stdn. färbt es sich an der Luft schwarz. In alkoh. Lsg., mit 2 Mol. Mon- oder Diamin erhitzt, liefert es rote Farbstoffe. — Die anderen Xylylen-o-diamine wurden ebenfalls der Chlorkalkreaktion unterworfen, jedoch konnte die Konstitution der erhaltenen nichtkrystallinischen Verbb. nicht festgestellt werden.

Chrysoidine. Die Xylylen-m-diamine XI., XII. u. XIV. (vgl. oben) besitzen nach Witt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2419) die Bedingungen für die Bildung von Chrysoidinen. Darst. Man giebt zur Lsg. des Diamins in W. und Na-Acetat eine diazotierte Anilinlsg. Der orangefarbene Nd. wird aus verd. A. umkrystallisiert. *1,3-Diamino-4,5-xylol-6-azobenzol*, $C_{14}H_{16}N_4$ (IIIa.), scharlachrote Nadeln; F. 127°; ll. Liefert auf tannierter Baumwolle und Seide hellgelbe Färbungen. Daneben entsteht in geringer Menge ein in A. swl. Prod., das die Vff. als ein Isomeres ansprechen: *1,5-Diamino-2,3-xylol-6-azobenzol* (IVa.), hellrote Blättchen aus A.; F. 171—172°; wl. in starker HCl; besitzt schwache Farbkraft. — *1,5-Diamino-2,4-xylol-6-azobenzol* (Va.),

IIIa.

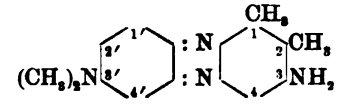
IVa. 

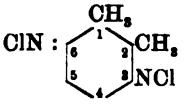
Va. 

granatrote Blättchen; färbt ebenfalls wenig an. — *1,3-Diamino-2,4-xylol-6-azobenzol*, scharlachrote Nadeln; F. 97,5—98°; färbt Seide schön braungelb, tannierte Baumwolle braunorange. — *1,3-Diamino-2,5-xylol-6-azobenzol*, orangefarbene Nadeln; F. 90—91°. Es zeigt sich hier die Gesetzmäßigkeit, daß die vom Metaxylol sich ableitenden Farbstoffe die besten, diejenigen vom Paraxylol weniger gute und jene vom Orthoxylol am wenigsten brauchbare Färbungen liefern.

Eurhodine. Drei von den Xylylen-m-diaminen besitzen die Bedingungen (eine freie Parastellung gegenüber einer der beiden Amidogruppen) für die B. dieser Farbstoffklasse. Man versetzt salzsaures Nitrosodimethylanilin in A. mit einer alkoh. Lsg. des Diamins. Die nach dem Verdampfen des A. ausgeschiedene Base wird aus A. krystallisiert. *3'-Dimethylaminopheno-3-amino-1,2-xylaxin* (VIa.), gelbe Nadeln; F. 265° unter Zers.; unl. in Wasser, sonst ll.; liefert auf Tannin und Seide reines Karminrot. — *3'-Dimethylaminopheno-3-amino-2,4-xylaxin*. Das nach dem Verfahren intermediär entstehende Indamin ist sehr beständig und wird erst durch 6-stündiges Kochen mit W. zers. Das Eurhodin bildet braunrote Nadeln; F. 241—242°; ll. in A. mit grüner Fluoreszenz; färbt violettrot. — *3'-Dimethylaminopheno-3-amino-1,4-xylaxin*, hellgelbe Nadeln vom F. 215—216°; färbt intensiv violett.

Xylo-p-chinondichlordiimide werden auf die für die o-Derivate angegebene Weise erhalten. *1,2-Xylochinon-(3,6)-dichlordiimid* (VIIa.), gelbliche Nadeln aus

VIa. 

VIIa. 

verd. A.; F. 105,5°; Zers. bei 130°. — *1,3-Xylochinon-2,5-dichlordiimid*, gelbliche Nadeln; F. 112°; Zers. bei 175°. — *1,4-Xylochinon-(2,5)-dichlordiimid*, bräunliche Nadeln; F. 124°.

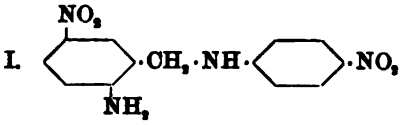
Xylosafranine. Man löst Xylylen-p-diamin, Anilin, kons. HCl und Oxalsäure in W. und gießt in der Kälte auf aufgeschlämmtes MnO_2. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird filtriert. Das Chlorhydrat des Safranins wird ausgesalzen. *o-Xylosafranin* färbt scharlachrot. *m-Xylosafranin* und *p-Xylosafranin* nähern sich in ihrem Färbevermögen dem Aposafranin.

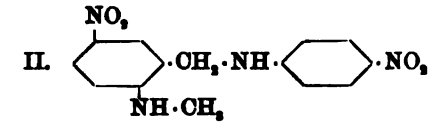
Indophenole entstehen durch gemeinsame Oxydation der Diamine und α-Naphtol mit $K_2Cr_2O_7$. Sie scheiden sich auf Zusatz von Essigsäure aus, waren jedoch noch chromhaltig und konnten nicht analysiert werden. Sie besitzen die allgemeinen Eigenschaften dieser Farbstoffe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 628—50. 20/1. [22/2.] Mülhausen i. E. Chemie-Schule.) HÖNIGSBERGER.

Paul Cohn, *Über o-Chlor-p-nitranilin*. Im Anschluß an seine Arbeiten über 1,3,5-Chlor-m-phenylendiamin (Monatshefte f. Chemie **22**. 118; C. **1901**. I. 1044) hat Vf. die Darst. u. Unters. des isomeren Chlor-p-phenylendiamins in Angriff genommen. Als Ausgangsmaterial diente das aus p-Nitranilin nach dem Verf. von L. CASSELLA & Co. (Patentbl. **21**. 523; C. **1900**. II. 360) gewonnene *o-Chlor-p-nitranilin*, $C_6H_5O_2N_2Cl$. Diese Verb. krystallisiert aus W. in feinen, gelben Nadeln vom F. 105°, wl. in k. W., l. in viel h. W., ll. in h. A., Ä., unl. in Lg. — Chlorhydrat, vierseitige Täfelchen (aus stark salzsaurer Lsg.), wird durch W. zers. — Das Sulfat, Oxalat u. Pikrat sind sehr unbeständig. — Acetylverb., $C_8H_7O_3N_2Cl$, schwach braungelb gefärbte Nadeln (aus A.), F. 138—139°. — Benzoylverb., $C_{13}H_9O_3N_2Cl$, schwach gelb gefärbte Nadeln (aus A.), F. 161°. — Die Azoderivate des Chlor-p-nitranilins sind blaustichiger als die des nicht chlorierten Prod. und säure- und lichtbeständiger. — Diazotierung und Behandlung mit Cu_2Cl_2 nach SANDMEYER führt zu 3,4-Dichlor-1-nitrobenzol; durch Diazotieren und Kochen mit W. erhält man 2-Chlor-4-nitrophenol. — Durch Kuppeln des diazotierten o-Chlor-p-nitranilins mit G-Säure in Sodalsg. erhält man das Na-Salz der *Verbindung* $C_6H_3(NO_2)ClN : NC_{10}H_4(SO_3H)_2OH$ als scharlachroten Nd., der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten in seidenglänzenden, orangeroten Nadeln abscheidet; Zus.: $C_{16}H_8O_9N_3S_2ClNa_2$. Die freie Farbstoffsäure bildet scharlachrote, seidenglänzende Nadeln.

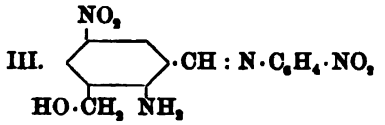
Bei der Reduktion mit Sn und HCl geht das o-Chlor-p-nitranilin in *Chlor-p-phenylendiamin*, $C_6H_3(NH_2)_2Cl$, über, weiße Nadeln (aus Bzl.-Lg.), F. 63—64°. — Chlorhydrat, farblose Nadeln (aus stark salzsaurer Lsg.). — Pt-Salz, sll. in W., krystallisiert in mkr., gelben Nadeln. — Sulfat, $C_6H_7N_2Cl \cdot H_2SO_4$, schwach rosa gefärbte Nadeln (aus h. W.), swl. in k. W. — Nitrat, sll. in W. mit weinroter Farbe. — Oxalat, schwach rosa gefärbte Nadeln. — Pikrat, gelbe Nadeln. — Diacetylverb., $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$, weiße Nadeln, F. 197°, ll. in A., swl. in Bzl. — Dibenzoylverb., $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl$, weiße Nadeln (aus Chlf.), F. 228°. — Durch Erwärmen des Chlor-p-phenylendiamins mit H_2S und $FeCl_3$ erhält man ein violettrotes Chlorthiazin; mit Anilin und K-Dichromat liefert das Chlor-p-phenylendiamin ein grünstichiges, blaues Chlorindamin; bei der Oxydation mit Phenol in alkal. Lsg. entsteht das analoge Chlorindophenol. — Mit K-Dichromat u. H_2SO_4 oxydiert, geht das Chlor-p-phenylendiamin in Monochlorchinon, $C_6H_3ClO_2$, über. — Mit konz. HCl und Chlorkalk läßt sich das Chlor-p-phenylendiamin in *Monochlorchinondichlordiimid*, $C_6H_3Cl(NCl)_2$, überführen, schwach braungelb gefärbte Nadeln (aus verd. A.) von unangenehmem, chinonartigem Geruch, F. 83—84°. Mit Essigsäure und Resorcin liefert diese Verb. einen dunkelvioletten Farbstoff. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [N. F.] **11**. 205—13. Wien. Chem. Lab. des k. k. Technolog. Gewerbemuseums.) HENLE.

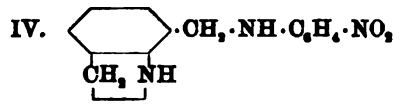
Jacob Meyer u. **Otto Stillich**, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf p-Nitranilin.* Während o-Nitranilin mit Formaldehyd in salzsaurer Lsg. quantitativ Nitroamidobenzylalkohol liefert, der ein weiteres Molekül Nitranilin unter B. von Dinitroamidodiphenylmethan aufnimmt, war der Verlauf der Einw. beim p-Nitranilin ein wesentlich anderer. Es entsteht eine Reihe von Substanzen, deren Trennung und Reinigung infolge der geringen Löslichkeitsunterschiede sehr erschwert wird. Die Vff. haben fünf Verbb. isoliert, deren Konstitution wegen Materialmangel infolge schlechter Ausbeuten nicht erschöpfend bewiesen wurde, sondern unter der Voraussetzung, daſs analog den bekannten Fällen die CH_2-Gruppe in Metastellung zur NO_2-Gruppe eingetreten ist, gefolgert wurde.

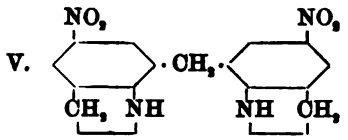




Verbindung I. u. II. liefern durch längeres Erhitzen mit starken Mineralsäuren p-Nitranilin neben polymeren, amorphen Prodd., charakterisieren sich demnach als Abkömmlinge des Amidobenzylanilins. Verbindung III. ist infolge ihrer leichten







Spaltbarkeit durch sehr verd. Säuren ein Benzylidenderivat. Verbindung IV. wird nur auf Grund ihrer Ähnlichkeit mit den übrigen Körpern in obiger Weise formuliert. Verbindung V. entsteht durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. HCl und kennzeichnet sich als Diphenylmethanderivat.

Experimenteller Teil. *5-Nitro-2-amidobenzyl-p-nitranilin*, $C_{13}H_{13}O_4N_4$ (I.). Man versetzt eine Lsg. von p-Nitranilin in Eg. und konz. H_2SO_4 bei 30° mit 40%ig. Formaldehyd und erhitzt noch 10 Min. unter Umschütteln auf 60°. Die Mischung wird nach $^3/_4$ Stunden gekühlt in Wasser gegossen. Nach ziemlich kompliziertem Reinigungsverf. erhält man schliefslich eine eisessigsaure Lsg. des Reaktionsprod., die mit Salzsäure gesättigt wird, wodurch das Rohprod. erhalten wird. Gelbe, schiefwinkelige Prismen aus Eg., F. 227—228°. Ll. in Aceton, wl. in A., Chlf. und Eg.; wird durch Kochen mit 40%ig. H_2SO_4 gelöst u. gespalten. Diacetylverb. $C_{17}H_{16}O_6N_4$. Farblose Krystalle aus A. vom F. 210—211°. Ll. in Aceton u. Eg. — Monoacetylverb., $C_{15}H_{14}O_5N_4$, entsteht neben der Diacetylverb. beim Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid und konz. HSO_4. Zur Entfernung des Diacetylprod. wird mit Chlf. ausgekocht. Nach dem Umkrystallisieren aus 50% Essigsäure erhält man zwei durch Aceton trennbare Produkte (F. 242 u. 280°). Erstere stellt die gesuchte Monoacetylverb. dar. F. 241—242° unter Zers. — *5-Nitro-2-methylamidobenzyl-p-nitranilin*, $C_{14}H_{14}O_4N_4$ (II.). Man vermischt die salzsaureessigsaure Mutterlauge von I. (vgl. oben) mit wenig absol. A.; durch Zusatz von Ä. erhält man die Verb. Krystalle aus Eg. F. 243—244°. Ll. in Aceton, wl. in Eg., A. unl. in Bzl. Mit 40%ig. H_2SO_4 wird es zum Teil gespalten. Entsprechend der Auffassung von O. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2712) nehmen die Vff. das Methyl an der

Amidogruppe haftend an, damit im Einklang besitzt auch das Diacetylprod. keinen reaktionsfähigen Imid-H mehr. — Diacetylverb., $C_{18}H_{18}O_6N_4$. Prismenförmige Nadeln aus Essigäther. F. 216—218°. L. in Chlf., Eg., A., unl. in Ä.-Lg. — *5-Nitro-3-methylol-2-amidobenzyliden-p-nitranilin*, $C_{14}H_{12}O_5N_4$ (III.), erhält man, wenn man bei dem unter I. gegebenen Darstellungsverf. das in W. gegossene Reaktionsgemisch alkalisch macht. Durch Auslaugen des Nd. mit Aceton und Krystallisieren aus A. erhält man schliefslich rechteckige Prismen vom F. 207—208° unter H_2O-Abspaltung. Ll. in Nitrobenzol und Anilin, fast unl. in Bzl., Chlf. Durch verd. SS. wird es leicht gespalten. — Monoacetylverb., $C_{16}H_{14}O_6N_4$. Weifse Nadeln aus A. vom F. 223—225°. Es ist fraglich, wo der Acetylrest eingetreten ist. — *5-Nitro-3,2-methylenimidobenzyliden-p-nitranilin*, $C_{14}H_{10}O_4N_4$, das Anhydridoderivat des vorigen, erhält man durch Kochen mit Eg. Goldgelbe Tafeln aus Aceton. F. 243—246° unter Zers.; reagiert mit Essigsäureanhydrid nicht mehr. — 5-Nitro-3,2-methylenimidobenzyl-p-nitranilin, $C_{14}H_{12}O_4N_4$ (IV.). Die Vff. erhielten es nur einmal durch Erhitzen eines Gemisches von p-Nitranilin, konz. H_2SO_4 und 40%ig. Formaldehyd auf 40°, bis zur Lsg. Der nach dem Eingiefsen in W. erhaltene Nd. wird mit Aceton behandelt, wodurch das Prod. gelöst wird. Nadeln aus Eg. vom F. 219—222°. Mol.-Gew. in Aceton 278 (ber. 300). — *5,5'-Dintro-3,2,3',2'-bismethylenimidodiphenylmethan*, $C_{15}H_{12}O_4N_7$ (V.), erhält man durch fünfstündiges Kochen eines Gemisches von p-Nitranilin konz. HCl und 40%ig. Formaldehyd auf dem sd. Wasserbade unter Einleiten von HCl-Gas. Der durch Wassergiefsen erhaltene Nd. wird mit Aceton digeriert. Das Prod. bleibt im Rückstand. Nadeln aus Eg., F. 250—251°, liefert mit Essigsäureanhydrid ein unl. Acetylprod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 739—46. 22/2. [10/2.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

P. Freundler und **L. Béranger**, *Über einige Eigentümlichkeiten des Azobenzols und des Hydrazobenzols.* Verss., durch Kondensation von Azobenzol oder Acetylderivaten des Hydrazobenzols mit Säurechloriden und Säurebromiden bei Ggw. von $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ zu Azoketonen und Azoaldehyden zu gelangen, haben gezeigt, dafs die FRIEDEL-CRAFTS'sche Rk. zur Synthese derartiger Körper nicht anwendbar ist, da aus dem Reaktionsprod. stets unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde; doch haben die Vff. gelegentlich dieser Unterss. eine *Molekularverbindung des Diacetylhydrazobenzols mit Azobenzol* von der Zus. $2(C_6H_5N \cdot COCH_3 \cdot N \cdot COCH_3 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5N : NC_6H_5$ aufgefunden. Man erhält diese Verb., indem man 21,4 g Diacetylhydrazobenzol und 7,25 g Azobenzol unter Erwärmung in 50 ccm A. löst u. erkalten läfst; sie bildet grofse orangegelbe Prismen vom F. 98,5—99°, l. in Eg., h. A., CS_2, swl. in k. A. und Lg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 465—67. 24/2.*) HENLE.

Theodor Posner, *Zur Kenntnis der Disulfone. IX. Weitere Mitteilungen über schwefelhaltige Derivate ungesättigter Ketone.* Es lag die Vermutung nahe, dafs die vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2983. 3165; **34**. 2643; **35**. 493; C. **1900**. II. 1208; **1901**. I. 26; II. 994; **1902**. I. 635) beobachtete Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe gegen Merkaptan durch eine benachbarte Carbonylgruppe ihren Grund ganz allgemein in der Nachbarschaft einer Doppelbindung : C : O habe. In diesem Falle würden wahrscheinlich auch andere Doppelbindungen, z. B. zwischen zwei C-Atomen : C : C : eine ähnliche Beeinflussung ausüben. Um dies festzustellen, wurden die Kondensationsverss. mit Merkaptanen auf ungesättigte Ketone ausgedehnt.

Mit den einfach ungesättigten Ketonen wurden den früheren entsprechende Resultate erhalten. Es reagiert entweder die Doppelbindung allein unter B. von Monothio- oder aber gleichzeitig mit der Ketogruppe unter B. von Trithioverbb. Der letztere Fall ist der häufigere, die entstehenden Trithioverbb. zers. sich aber bei der Oxydation unter Rückbildung der Ketogruppe. Substitution der der letzteren

benachbarten C-Atome durch Alkyl- oder Phenylgruppen setzt aber die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe sehr herab und führt vorwiegend zur B. von Monothioverbb.; die Anlagerungsfähigkeit der doppelten Bindung bleibt absolut unbeeinflufst.

Mit diesen Ergebnissen standen die früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1395; C. **1901**. II. 214) mit den doppelt ungesättigten Ketonen Dibenzylidenaceton u. Phoron erhaltenen Resultate nicht im Einklang, u. Wiederholung der Verss. u. Ausdehnung derselben auf andere Merkaptane führten zu der Erkenntnis, dafs die früheren Angaben auf falscher Deutung der Resultate beruhten. Die Unters. ergab, dafs in den zweifach ungesättigten Ketonen die Ketogruppe im allgemeinen infolge der Ggw. der beiden Doppelbindungen nicht mehr reagiert, sondern dafs nur eine Anlagerung von 2 Mol. Merkaptan stattfindet nach der Gleichung:

$$\overset{X}{Y}\!>\!C:CH\cdot CO\cdot CH:C<\!\overset{X}{Y} + 2R\cdot SH = \overset{X}{Y}\!>\!C(S\cdot R)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(S\cdot R)<\!\overset{X}{Y}.$$

Durch Oxydation der Dithioverbb. erhält man die entsprechenden Disulfone. Nur unter besonderen günstigen Umständen entstehen Tetrathioverbb., indem sich auch die Ketogruppe mit dem Merkaptan kondensiert. Diese zerfallen aber bei der Oxydation stets unter Rückbildung der Ketogruppe.

Aus allen Verss. geht also hervor, dafs die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe durch eine vorhandene Doppelbindung abgeschwächt, durch zwei aber die Fähigkeit, Sulfone zu bilden, gänzlich aufgehoben wird. Die doppelten Bindungen dagegen lagern in allen Fällen Merkaptan an und liefern bei der Oxydation Sulfone.

Experimenteller Teil (in Gemeinschaft mit G. **Hilgendorff**). I. Ketone mit einer Doppelbindung. Benzylidenaceton: *2,2,4-Trithiobenzyl-4-phenylbutan (Benzylidenacetonsesquibenzylmerkaptol)*, $C_{31}H_{32}S_3 = C_6H_5\cdot CH(SC_7H_7)\cdot CH_2\cdot C(SC_7H_7)_2\cdot CH_3$, aus dem Keton und Benzylmerkaptan durch Kondensation mittels HCl. Hellgelbes, dickflüssiges Öl. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in CCl_4-Lsg. entsteht *2,2,4-Tribenzylsulfon-4-phenylbutan (Benzylidenacetontribenzylsulfon)*, $C_{31}H_{32}O_6S_3 = C_6H_5\cdot CH(SO_2C_7H_7)\cdot CH_2\cdot C(SO_2C_7H_7)_2\cdot CH_3$, mikroskopische Krystalle aus A., F. 112—113°. — Mit Amylmerkaptan entsteht analog *2,2,4-Trithioamyl-4-phenylbutan (Benzylidenacetonsesquiamylmerkaptol)*, $C_{25}H_{44}S_3 = C_6H_5\cdot CH(SC_5H_{11})\cdot CH_2\cdot C(SC_5H_{11})_2\cdot CH_3$, hellgelbes Öl, daraus bei der Oxydation ein dickflüssiges Öl, welches aus einem nicht zu trennenden Gemisch des Mono- u. Trisulfons bestand. — Das aus Benzylidenaceton und Phenylmerkaptan erhaltene aus einem Gemisch der Mono- mit der Trithioverb. bestehende Öl lieferte bei der Oxydation eine Mischung der entsprechenden Sulfone, aus welcher durch viel W. *4-Phenylsulfon-4-phenylbutan-2-on (Benzylidenacetonketomonophenylsulfon)*, $C_{16}H_{16}O_3S = C_6H_5\cdot CH(SO_2C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, ausgezogen werden konnte. F. 115°, ll. in A., Ä., Eg. Der Rückstand enthielt *2,2,4-Triphenylsulfon-4-phenylbutan (Benzylidenacetontriphenylsulfon)*, $C_{28}H_{28}O_6S_3 = C_6H_5\cdot CH(SO_2C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(SO_2C_6H_5)_2\cdot CH_3$, Nadeln aus A., F. 168°, zl. in A., Ä., Eg. In besserer Ausbeute entsteht die Verb., wenn man die Kondensation mit HCl und Chlorzink ausführt und das so erhaltene Öl oxydiert.

Mesityloxyd. Mit Benzylmerkaptan wurden keine einheitlichen Körper, sondern nur Gemische der Mono- und Trithioverbb., resp. Sulfone erhalten. — Das mit Phenylmerkaptan entstehende Kondensationsprod. lieferte bei der Oxydation stets Phenyldisulfid. — Mit Amylmerkaptan entstand ebenfalls ein nicht einheitliches Öl, daraus bei der Oxydation *4-Amylsulfon-4-methylpentan-2-on (Mesityloxydketomonoamylsulfon)*, $C_{11}H_{22}O_3S = (CH_3)_2C(SO_2C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, flache, anscheinend rhombische Prismen, F. 71°, sll. in A., Ä., Eg., swl. in W.

Benzylidenacetophenon. Das durch Kondensation mit Benzylmerkaptan mittels HCl und Chlorzink erhaltene nicht einheitliche Öl ergab bei der Oxydation *3-Benzylsulfon-1,3-diphenylpropan-1-on (Benzylidenacetophenonketomonobenzylsulfon)*,

$C_{22}H_{20}O_2S$ = $C_6H_5 \cdot CH(SO_2C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, F. 147—148°, ll. in A., Ä., Eg., u. in geringer Menge *1,1,3-Tribenzylsulfon-1,3-diphenylpropan (Benzylidenacetophenontribenzylsulfon)*, $C_{36}H_{34}O_6S_3$ = $C_6H_5 \cdot CH(SO_2C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_7H_7)_2 \cdot C_6H_5$, feine, glänzende Nadeln aus viel A., F. 217°, wl. in A. u. Ä., leichter l. in Eg. — Analog wurde erhalten *3-Amylsulfon-1,3-diphenylpropan-1-on (Benzylidenacetophenonketomonoamylsulfon)*, $C_{20}H_{24}O_3S$ = $C_6H_5 \cdot CH(SO_2C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Krystalle aus A., F. 142—143°, sl. in A., Ä., Eg. — Mit Phenylmerkaptan kondensiert sich Benzylidenacetophenon zu *1,3-Diphenyl-2-thiophenylpropan-1-on (Thiophenyldihydrobenzylidenacetophenon)*, $C_{21}H_{18}OS$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SC_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 121°, wl. in A. u. Eg., ll. in Ä., daraus entsteht *3-Phenylsulfon-1,3-diphenylpropan-1-on (Benzylidenacetophenonketomonophenylsulfon)*, $C_{21}H_{18}O_3S$ = $C_6H_5 \cdot CH(SO_2C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, F. 160—161°, wl. in A. und Ä., leichter l. in Eg.

Dypnon. Das mit Benzylmerkaptan sich bildende nicht einheitliche Öl wurde oxydiert zu *3-Benzylsulfon-1,3-diphenylbutan-1-on (Dypnonketomonobenzylsulfon)*, $C_{23}H_{22}O_3S$ = $(CH_3)(C_6H_5)C(SO_2C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, weißes, krystallinisches Pulver aus A., F. 137—138°, ll. in A., Ä., Eg. — Analog entsteht *3-Amylsulfon-1,3-diphenylbutan-1-on (Dypnonketomonoamylsulfon)*, $C_{21}H_{26}O_3S$ = $(CH_3)(C_6H_5)C(SO_2 \cdot C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, schöne Nadeln aus A., F. 143—144°, ll. in A., Ä., Eg. — Das mit Phenylmerkaptan erhaltene *3-Thiophenyl-1,3-diphenylbutan-1-on (Thiophenyldihydrodypnon)*, $C_{22}H_{20}OS$ = $(CH_3)(C_6H_5)C(SC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, ein dickflüssiges, dunkelgelbes Öl, liefert bei mehrmaliger Oxydation *3-Phenylsulfon-1,3-diphenylbutan-1-on (Phenylsulfondihydrodypnon)*, $C_{22}H_{20}O_3S$ = $(CH_3)(C_6H_5)C(SO_2C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, krystallinisches Pulver aus A., F. 100°, sl. in A., Ä., Eg.

II. Ketone mit zwei Doppelbindungen. Dibenzylidenaceton. Die früher (l. c.) mit Äthylmerkaptan erhaltenen Verbb. sind nicht, wie irrtümlich angenommen, durch Kondensation der Ketogruppe, sondern durch Anlagerung von Merkaptan an die doppelten Bindungen entstanden. Die damals als *3-Diäthylsulfon-1,5-diphenylpentadiën-1,4* beschriebene Verb. ist daher in Wirklichkeit das um $1H_2O$ reichere *1,5-Diäthylsulfon-1,5-diphenylpentan-3-on (Diäthylsulfontetrahydrodibenzylidenaceton)*, $C_{21}H_{26}O_5S_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(SO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2C_2H_5) \cdot C_6H_5$, und das Merkaptol, aus dem sie entstanden, ist nach Analogie mit den anderen untersuchten Verbb. wahrscheinlich *1,3,3,5-Tetrathioäthyl-1,5-diphenylpentan*, $C_6H_5 \cdot CH(SC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SC_2H_5) \cdot C_6H_5$. Ebenso ist das aus dem Sulfon erhaltene Monobromderivat nicht *Monobromdibenzylidenacetondiäthylsulfon*, sondern *Monobromdiäthylsulfontetrahydrodibenzylidenaceton*, $C_{21}H_{25}O_5BrS_2$. — Aus Dibenzylidenaceton u. Benzylmerkaptan entsteht ein nicht einheitliches Öl, daraus bei der Oxydation *1,5-Dibenzylsulfon-1,5-diphenylpentan-3-on (Dibenzylsulfontetrahydrodibenzylidenaceton)*, $C_{31}H_{30}O_5S_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(SO_2C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2C_7H_7) \cdot C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 185°, wl. in A. und Ä., leichter l. in Eg. — Mit Amylmerkaptan bildet sich *1,3,3,5-Tetrathioamyl-1,5-diphenylpentan (Dithioamyltetrahydrodibenzylidenacetonamylmerkaptol)*, $C_{37}H_{60}S_4$ = $C_6H_5 \cdot CH(SC_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot C(SC_5H_{11})_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SC_5H_{11}) \cdot C_6H_5$, dunkelgelbes Öl, daraus bei der Oxydation in CCl_4-Lösung *1,5-Diamylsulfon-1,5-diphenylpentan-3-on (Diamylsulfontetrahydrodibenzylidenaceton)*, $C_{27}H_{38}O_5S_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(SO_2C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2C_5H_{11}) \cdot C_6H_5$, feine Nadeln aus verd. A., F. 155°, wl. in A. und Ä., leichter l. in Eg. — Mit Phenylmerkaptan wurden analog erhalten *1,5-Dithiophenyl-1,5-diphenylpentan-3-on (Dithiophenyltetrahydrodibenzylidenaceton)*, $C_{29}H_{26}OS_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(SC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SC_6H_5) \cdot C_6H_5$, fast farblose Nadeln aus viel A., F. 139—140°, swl. in A., leichter l. in Eg. u. Ä., daraus *1,5-Diphenylsulfon-1,5 diphenylpentan-3-on (Dibenzylidenacetonketodiphenylsulfon)*, $C_{29}H_{26}O_5S_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(SO_2C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2C_6H_5) \cdot C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 166°, sl. in A., Ä., Eg., swl in W.

Phoron. Die mit Äthylmerkaptan früher erhaltene Verb. ist nicht *4-Di-*

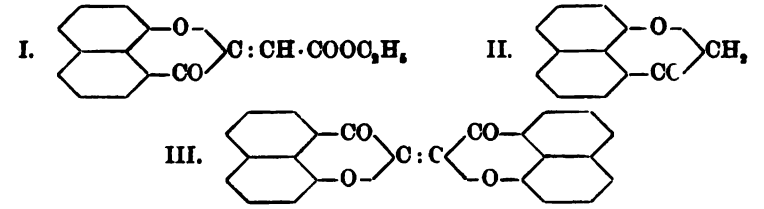
äthylsulfon-2,6-dimethylheptadiën-2,5, sondern das um 1 H_2O reichere *2,6-Diäthylsulfon-2,6-dimethylheptan-4-on (Diäthylsulfontetrahydrophoron)*, $C_{13}H_{26}O_5S_2$ = $(CH_3)_2 \cdot C(SO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)(CH_3)_2$, u. das Merkaptol, aus dem es entstanden, höchst wahrscheinlich *2,6-Dithioäthyl-2,6-dimethylheptan-4-on*, $(CH_3)_2C(SC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SC_2H_5)(CH_3)_2$. Die als *Dibromphorondiäthylsulfon* beschriebene Verb. ist ferner ein Substitutionsprod. und als *Dibromdiäthylsulfotetrahydrophoron*, $C_{13}H_{24}O_5Br_2S_2$, zu bezeichnen. — Phoron kondensiert sich mit Benzylmerkaptan zu *2,6-Dithiobenzyl-2,6-dimethylheptan-4-on (Dithiobenzyltetrahydrophoron)*, $C_{23}H_{30}OS_2$ = $(CH_3)_2C(SC_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SC_7H_7)(CH_3)_2$, einem hellgelben, dünnflüssigen Öl; daraus entsteht bei der Oxydation *2,6-Dibenzylsulfon-2,6-dimethylheptan-4-on (Dibenzylsulfontetrahydrophoron)*, $C_{23}H_{30}O_5S_2$ = $(CH_3)_2C(SO_2C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_7H_7)(CH_3)_2$, Krystalle aus A., F. 171—172°. — Mit Amylmerkaptan erhält man analog *2,6-Dithioamyl-2,6-dimethylheptan-4-on (Dithioamyltetrahydrophoron)*, $C_{19}H_{38}OS_2$ = $(CH_3)_2C(SC_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SC_5H_{11})(CH_3)_2$, ein hellgelbes, dünnflüssiges Öl, daraus *2,6-Diamylsulfon-2,6-dimethylheptan-4-on (Diamylsulfontetrahydrophoron)*, $C_{19}H_{38}O_5S_2$ = $(CH_3)_2C(SO_2C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_5H_{11})(CH_3)_2$, Krystalle aus A., F. 127—128°, zl. in A., Ä., Eg. — Phoron und Phenylmerkaptan liefern *2,6-Dithiophenyl-2,6-dimethylheptan-4-on (Dithiophenyltetrahydrophoron)*, $C_{21}H_{26}OS_2$ = $(CH_3)_2C(SC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SC_6H_5)(CH_3)_2$, ein leichtflüssiges, hellgelbes Öl, welches oxydiert wird zu *2,6-Diphenylsulfon-2,6-dimethylheptan-4-on (Diphenylsulfontetrahydrophoron)*, $C_{21}H_{26}O_5S_2$ = $(CH_3)_2C(SO_2C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_6H_5)(CH_3)_2$; glänzende Blättchen aus A., F. 160°, ll. in A., Ä., Eg.

Verss., diejenigen Sulfone, in denen die Ketogruppe intakt geblieben ist, mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid zu kondensieren, lieferten stets negative Resultate. — Die Unters. der Einw. von Merkaptan auf ungesättigte Verbb. verschiedenster Art soll fortgesetzt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 799—816. 22/2. [Jan.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) FAHRENHORST.

S. Ruhemann, *Kondensation von Phenolen mit Estern ungesättigter Säuren.* Teil VII. Benzo-1,4-pyron und seine Homologen besitzen basische Eigenschaften; sie bilden Chlorhydrate und Chloroplatinate, doch sind die Salze sehr unbeständig und zers. sich mit W. unter Rückbildung der Benzopyrone.

Da die Darst. von Hydroxybenzo-1,4-pyronen aus den zweiwertigen Phenolen nicht gelang, versuchte Vf., dieselben aus den Monoäthern der letzteren zu erhalten. Aus Guajakol und Chlorfumarsäureäthylester entstand *Guajakoxyfumarsäureäthylester*, $(CH_3O)(1) \cdot C_6H_4 \cdot O(2) \cdot C(COOC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$, ein gelbes Öl, Kp_{15}. 212 bis 213°, daraus die *Guajakoxyfumarsäure*, F. 138° unter Zers.; diese liefert bei Einw. von konz. H_2SO_4 eine Verb., welche wahrscheinlich *Methoxybenzo-1,4-pyroncarbonsäure* darstellt, und welche Vf. in o-Hydroxybenzo-1,4-pyron überzuführen beabsichtigt.

Ferner wurde nachgewiesen, daſs Chlorfumarsäureäthylester mit α-Naphtol ganz anders reagiert, wie mit β-Naphtol. Denn im letzteren Falle entsteht *β-Naphtoxyfumarsäureäthylester*, $C_{10}H_7O \cdot C(COOC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$, ein gelbes, fluorescierendes Öl, Kp_{12}. 240—242°, welches bei der Hydrolyse die entsprechende *β-Naphtoxy-*



fumarsäure, gelbliche Platten, F. 236° unter Zers., liefert. Mit α-Naphtol dagegen bilden sich neben einer kleinen Menge *α-Naphtoxyfumarsäureäthylester* zwei zu einer neuen Klasse von Verbb. gehörige Substanzen. Die erste Verb. der Zus. $C_{16}H_{12}O_4$ ist *Naphtaronylessigsäureäthylester* (I.) und bildet gelbe Nadeln vom F. 146—147°. Sie leitet sich von der in Formel II. dargestellten und *Naphtaron* genannten Muttersubstanz ab. Die zweite Verb. besitzt die Zus. $C_{24}H_{12}O_4$ und die Konstitution III., sie wird als *Bisnaphtaronyl* bezeichnet. Sie bildet orangerote Nadeln, welche bei 335° nicht schm. und unl. sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, l. aber in h. Nitrobenzol. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 45—46. 28/2. [19/2.*].) FAHRENHORST.

Emil Fischer u. E. Frankland Armstrong, *Über die isomeren Acetohalogenderivate der Zucker und die Synthese der Glucoside.* Das Verf. zur Darst. der α- u. β-Acetochlorglucose aus den beiden isomeren Pentaacetylglucosen (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2885; C. **1901**. II. 981) hat sich wesentlich abkürzen lassen; bei zu langer Einw. des HBr bildet sich die Acetodibromglucose, $C_{12}H_{16}O_7Br_2$, in welcher nur eines der beiden Halogenatome leicht beweglich ist. — Zur Darst. der *Acetochlor-*, bezw. *-bromglucose* werden 10 g der Pentaacetylglucose mit 10—15 ccm reinem, in fl. Luft kondensiertem Halogenwasserstoff in ein Rohr eingeschlossen; nach 1½- bis 2stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur enthält das Rohr eine klare Lsg.; es wird dann, um ein Zerspringen zu vermeiden, in ein weites, leeres Reagensglas eingestellt und von neuem in fl. Luft eingetaucht. Die weitere Verarbeitung des Prod. erfolgte wie schon beschrieben. — Zur Gewinnung von *β Acetodibromglucose* werden 10 g β-Pentaacetylglucose — in der α-Reihe verläuft, wie qualitativ festgestellt wurde, die Rk. ganz analog — mit 10—15 ccm fl. HBr 8 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann der HBr verdampft, der Rückstand mit Ä. gewaschen und im Vakuum über Ätzkali getrocknet. Nädelchen aus Essigester oder Chlf. + PAe.; F. 176,5° (korr.); ll. in h. A., Essigester, Bzl.; all. in Chlf., Aceton; wl. in k. Ä., Lg.; fast unl. in W.; reduziert FEHLING'sche Lsg. auch beim Kochen nur schwach, nach dem Erwärmen mit verd. Mineralsäuren jedoch sehr leicht. Dies rührt wahrscheinlich davon her, daſs sich eines der beiden Bromatome in α-Stellung zur ursprünglichen Aldehydgruppe des Traubenzuckers befindet, und bei seiner Abspaltung durch Alkali sofort Umlagerung zu einem saccharinähnlichen Prod. eintritt. — Durch Schütteln mit Ag-Carbonat in Methylalkohol liefert die Acetodibromglucose ein *Triacetylmethylglucosidbromhydrin*, $C_{13}H_{19}O_8Br$; Nadeln aus W. oder stark verd. A.; F. 126—127° (korr.); ll. in Bzl., Chlf., Essigester; schwerer l. in A., Ä.; swl. in PAe.; reduziert FEHLING'sche Lsg. erst nach dem Erwärmen mit verd. SS. — Die von SKRAUP u. KREMANN (Monatshefte f. Chemie **22**. 375; C. **1901**. II. 104) aus Pentacetylgalaktose und PCl_5 + $AlCl_3$ dargestellte und aus Äther umkrystallisierte *β-Acetochlorgalaktose* (Prismen) schm. bei 82—83°, während die von den Vff. (l. c.) mittels HCl gewonnene und aus PAe. umkrystallisierte Substanz (zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen) bei 75—76° schm. Diese Erscheinung ist durch Dimorphie veranlaſst; mit Methylalkohol und Ag-Carbonat liefern beide Körper das gleiche Tetraacetylmethylgalaktosid vom F. 93—94°. — Die aus der *Pentacetylgalaktose* vom F. 142° ($[\alpha]_D^{20}$ (in Bzl.-Lsg.) = +7,48°) u. HBr entstehende *β-Acetobromgalaktose*, $C_{14}H_{19}O_9Br$, krystallisiert aus PAe. in kleinen Prismen; F. 82—83°; $[\alpha]_D^{20}$ (in Bzl.-Lsg.) = +236,4°. — Durch 20stündiges Schütteln der β-Acetochlorgalaktose mit K-Phenolat in Ä. wurde das *Tetraacetyl-β-phenolgalaktosid*, $C_{20}H_{24}O_{10}$, gewonnen; dicke Prismen aus 50%ig. A. oder verdunstendem Bzl.; F. 123—124° (korr.); in A. etwas leichter l. als das analoge Glucosederivat; $[\alpha]_D^{20}$ (in Bzl.) = —25,77°. — Ergab bei der Verseifung *β-Phenolgalaktosid*, $C_{12}H_{16}O_6$; federartig gruppierte Nadeln aus wenig W.; F. 139—141° (korr.); in W. leichter l. als Phenolglucosid; $[\alpha]_D^{20}$ (in wss. Lsg.) = —39,83°. — Die Differenz zwischen der spez. Drehung der Galaktose

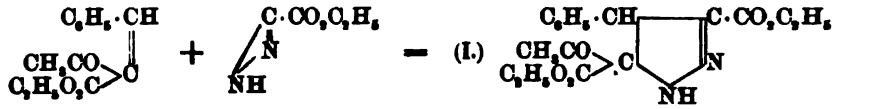
(+81,5°) und dem Phenolgalaktosid ist ebenso groß wie zwischen Glucose (+52,6°) u. β-Phenolglucosid (−71°). — Die Zugehörigkeit des Phenolgalaktosids zur β-Reihe folgt aus seinem Verh. gegen Enzyme: Durch Hefenauszug wird es nicht verändert, von Emulsin dagegen leicht hydrolysiert. — Die schon l. c. beschriebene *Heptaacetylchlormaltose* hat sich als einheitlich erwiesen; mehrfach aus Lg. umkrystallisiert, schm. sie bei 66—68°; $[\alpha]_D^{20}$ (in Bzl.-Lg.) = +177,7°. — Das von KÖNIGS u. KNORR (S. 302) aus Acetonitromaltose gewonnene *β-Heptaacetylmethylmaltosid*, $C_{27}H_{38}O_{18}$, schm. bei 128—129°, ein nach dem Verf. der Vff. bereitetes, wiederholt umkrystallisiertes Präparat schmolz bei 125—126°; die spez. Drehung war annähernd gleich: $[\alpha]_D^{20}$ = +60,77°, bezw. +60,06°.

Nach SCHMOEGGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1452) dargestellter *Oktacetylmilchzucker* ist anscheinend nicht einheitlich; der F. steigt bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Bzl. von 87° auf 106°, und bei der zweistündigen Einw. von HCl entstehen zwei isomere *Heptaacetylchlorlaktosen*, $C_{26}H_{35}O_{17}Cl$, die sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Lg. trennen lassen. In Lg. l. Modifikation: Prismatische Krystalle aus Lg.; F. 57—59°; sll. in A., Ä., Bzl., Essigester, Chlf.; zwl. in h. Lg.; swl. in W.; $[\alpha]_D^{20}$ (in Bzl.-Lg.) = +76,2°. — In Lg. unl. Modifikation: Mkr. Prismen aus Essigester + Lg.; F. 118—120°; $[\alpha]_D^{20}$ (in Bzl.-Lg:) = +73,5°; scheint mit der von SKRAUP u. BODART (Chem.-Ztg. **1901**. 1039) bei der Einw. von HCl auf eine Suspension von Milchzucker in Acetanhydrid erhaltenen Verb. identisch zu sein. — Die Einw. der fl. Salzsäure auf *Hexacetylmannit* erfolgt nur sehr langsam; nach 5—6 Tagen war als Hauptprod. eine in Ä. ll., schwer krystallisierende Substanz neben einer wl. Verb. entstanden, welche man wie folgt gut krystallisiert, jedoch nur zu 25% der Theorie, erhält: 10 g fein gepulverter, ganz reiner Hexacetylmannit werden 14 Tage der Einw. von 5 ccm fl. Salzsäure überlassen; nach dem Verdunsten der S. hinterbleibt das *Tetracetylmannitdichlorhydrin*, $C_6H_8O_4(COCH_3)_4Cl_2$, als krystallinisches Pulver, das mit viel Ä. auszuwaschen ist. F. 214° (korr.); größtenteils unzers. destillierbar; fast unl. in W.; swl. in A., Ä.; l. in ca. 85 Teilen sd. Essigester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 833—43. 22/2. [11/2.*] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

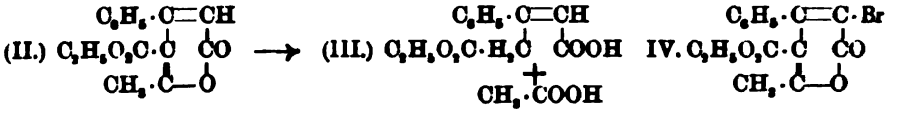
L. Maillard, *Über den polymerisierten Zustand des gewöhnlichen Indigotins und die Isomerisation des Indigotins zu Indirubin.* Vf. hat seine Unterss. über die Überführbarkeit des Indoxyls in Indigblau und Indigrot (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 990; C. **1901**. I. 1169) fortgesetzt und gefunden, daß das durch Oxydation des Indoxyls in Chlf.-Lg. entstehende Indigotin sich, solange es noch nicht krystallisiert ist, von dem bekannten krystallisierten Indigotin unterscheidet, sowohl durch erheblich größere Löslichkeit in Chlf., wie auch dadurch, daß es durch angesäuertes Chlf. in kurzer Zeit in Indirubin umgewandelt wird. Diese Erscheinungen sind verständlich, wenn man die beiden Indigotine als Polymere betrachtet und der neuen Abart die BAEYER'sche Formel $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C : C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ zuschreibt, das gewöhnliche Indigotin dagegen als *Bisindigotin*, $C_{32}H_{20}O_4N_4$, auffaßt. — Verss. das Indirubin in alkal. Lg. in Indigotin überzuführen, verliefen negativ; Vf. nimmt an, daß das bei der langsamen Oxydation des Indoxyls gebildete Indirubin kein wahres Indirubin ist, sondern *Bisindirubin*, $C_{32}H_{20}O_4N_4$, darstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 470—72. 24/2.*) HENLE.

Eduard Buchner und **Heinrich Schroeder**, *Derivate des 1,2-Pyrons oder Cumalins aus Pyrazolinen.* Am Stickstoff nicht substituierte Pyrazolincarbonsäureester spalten, wie BUCHNER gezeigt hat, beim Erhitzen glatt den gesamten Stickstoff ab und geben Trimethylenderivate. Die Hoffnung, aus geeigneten *C*-Acetopyrazolin-

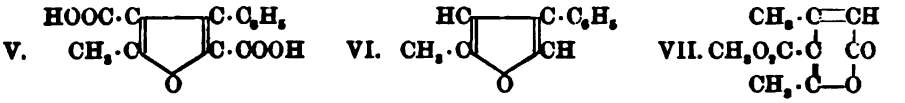
carbonsäureestern, z. B. dem Ester I., zu Derivaten der 1-Acetotrimethylen-2-carbonsäure zu gelangen, welche zum Caron in Beziehung stehen könnten, erwies sich jedoch als trügerisch. Die Kondensationsprodd. aus Alkylidenacetessigestern und Diazoessigester verloren beim Erhitzen nicht nur den Stickstoff, sondern gleichzeitig auch 1 Mol. A. und ergaben 1,2-Pyron-(Cumalin-)derivate (II.); z. B.:



Benzylidenacetessigester + Diazoessigester (Isoform) = 4-Phenyl-5-acetopyrazolin-3,5-dicarbonsäureester



Die Konstitution des Esters II. ließ sich durch sein Verhalten gegen Alkalien und Brom aufklären und darf durch die inzwischen von RUHEMANN (J. Chem. Soc. London 75. 251; C. 99. I. 1129) erfolgte Synthese der Verb. aus Phenylpropiolsäureester und Acetessigester als sichergestellt gelten. Durch Kochen des Esters mit Natronlauge bildet sich β-Phenylglutakonsäure (III.), neben Essigsäure. — Die Bromierung führt unter HBr-Entw. zu dem Monobromderivat IV., aus welchem Kalilauge, je nach den Bedingungen der Einw., die 3-Phenyl-5-methylfuran-2,4-dicarbonsäure (V.) oder das 3-Phenyl-5-methylfuran (VI.) erzeugt. — Da F. FEIST



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 754; 34. 1992; C. 93. I. 934; 1901. II. 428) auf analogem Wege aus Isodehydracetsäure und Cumalinsäure ebenfalls Furanderivate erhalten hat, so handelt es sich hier um eine für 1,2-Pyronabkömmlinge typische Rk. — Ähnlich wie die Benzylidenverb. ließ sich auch der Äthylidenacetessigester (α-Acetocrotonsäureester) an Diazoessigester anlagern; das entstehende Pyrazolinderivat spaltete beim Erhitzen ebenfalls N_2 und A. ab und lieferte einen Dimethylpyroncarbonsäureester, welcher sich mit dem nach HANTZSCH synthetisierten Isodehydracetsäureester identisch erwies. — Die beobachteten Umwandlungen machen es wahrscheinlich, daß die 1-Acetotrimethylen-2-carbonsäureester sich leicht unter Aufspaltung des Trimethylenringes in δ-Laktone, bezw. 1,2-Pyrone umlagern.

Als äquimolekulare Mengen *Benzylidenacetessigsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOCH_3) \cdot COOCH_3$ (hellgelbes Öl; nach CLAISEN dargestellt), und Diazoessigsäuremethylester 4 Tage langsam steigend auf 45—60° erwärmt wurden, trat nur geringe Gasentw. ein. — Die Ausbeute an *4-Phenyl-5-acetopyrazolin-2,5-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{15}H_{16}O_5N_2$ (Krystalle aus Ä.; F. 103°) betrug gegen 60% der Theorie. — Phenylhydrazon, $C_{21}H_{22}O_4N_4$. Gelbes, krystallinisches Pulver aus 50%ig. Essigsäure; zersetzt sich bei 155—157°. — Die 4-Stellung der Phenylgruppe wurde dadurch erwiesen, daß der analoge *Äthylester* (BUCHNER, PAPENDIECK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 221; C. 95. I. 633) bei der Behandlung mit Brom unter Abspaltung von H_2 u. der Acetylgruppe den *4-Phenylpyrazol-3,5-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{15}H_{16}O_4N_2$, vom F. 96° (BENAGHEL, BUCHNER, S. 424) lieferte. — Bei 1½-stündigem Erhitzen auf 160—230° und ½-stündigem Erhalten der Temperatur auf dieser Höhe verlor der Ester N_2 und A. und gab ein dunkelbraunes Öl, dessen Hauptmenge den Kp_{12}. 200

bis 217° zeigte. Aus dieser Fraktion schied sich der *4-Phenyl-6-methyl-1,2-pyron-5-carbonsäureäthylester* (III.) krystallinisch ab. Seidenglänzende, lange Nadeln aus 50%iger Essigsäure; F. 104°; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg.; entfärbt $KMnO_4$ in Sodalsg.; durch gelinde Einw. von Alkali wurde einmal in kleiner Menge eine in W. ll., aus Ä. in Blättchen krystallisierende Verb. (Phenylmethylpyroncarbonsäure oder Phenylacetylglutakonsäure?) vom F. 205° (unter Braunfärbung) gewonnen. — Durch Kochen mit überschüssiger 12%iger Natronlauge ergaben sich Essigsäure und *β-Phenylglutakonsäure* (IV.; MICHAEL, J. pr. Chem. [2] **49**. 23). — Letztere S. geht beim Erwärmen mit Acetylchlorid in ihr *Anhydrid*, $C_{11}H_8O_3$ (glitzernde Blättchen aus Essigester; zers. bei 197—198°), über, welches von sd. Natronlauge mit gelber Farbe unter Aufspaltung zur S. gel. wird, aber aus h. Sodalsg. unverändert umkrystallisiert werden kann. — Mit Brom in gekühltem Chlf. oder CS_2 reagiert der Ester III. unter HBr-Entw. und B. des *3-Brom-4-phenyl-6-methyl-1,2-pyron-5-carbonsäureäthylesters* (IV.); Nadeln aus Lg.; F. 72°. — Die Bromverb. löst sich in kons. Kali mit Rosafarbe; unterbricht man das Erwärmen, sobald die Farbe in hellbraun übergegangen ist, und säuert dann unter Abkühlung an, so läßt sich durch Ä. die *3-Phenyl-5 methylfuran-2,4-dicarbonsäure* (V.) extrahieren; Nadeln aus Ä.; zers. sich bei 224°; entfärbt Soda-Permanganat. — Kocht man den Ester dagegen ½ Stunde mit überschüssiger 40%iger Kalilauge, so entsteht *3-Phenyl-5-methylfuran* (VI.); haarfeine Nadeln aus viel W.; F. 80—81°; geruchlos; entfärbt $KMnO_4$ in Sodalsg.; ist vielleicht identisch mit dem *„Dehydroacetophenonaceton"* vom F. 82—83° (PAAL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 916. 2757). — *4-Methyl-5-acetylpyrazolin-3,5-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{10}H_{14}O_5N_2$, aus Äthylidenacetessigester und Diazoessigester, Krystalle aus Ä.; F. 85°; zerfällt beim Erhitzen unter Abspaltung von N_2 und A. und B. von *Isodehydracetsäuremethylester* (VII.). — Mit Brom in CS_2 wurde der *3-Brom-4,6-dimethyl-1,2-pyron-5-carbonsäuremethylester*, $C_9H_9O_4Br$ (Nadeln aus verd. A.; F. 135°), erhalten, welcher bei der Behandlung mit Kalilauge die bei 200° schm. *Methyltrimethenyldicarbonsäure*, $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}C \cdot COOH \\ \| \\ C \cdot COOH\end{matrix}$, von FEIST lieferte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 782—90. 22/2. [20/1.*] Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) STELZNER.

F. C. Garrett u. J. A. Smythe, *Die im schottischen Schieferöl enthaltenen Basen.* Teil I. Vff. haben die Unters. des Broxburnschieferöls (vgl. Proceedings Chem. Soc. **16**. 190; C. **1901**. I. 35) fortgesetzt und die Erforschung der unter 164° siedenden Fraktion vervollständigt. Folgende Basen wurden isoliert u. identifiziert: Pyridin (nur in sehr kleiner Menge vorhanden), α-Pikolin, Kp_{760}. 129,5°, α-γ-Dimethylpyridin, Kp. 159—159,5°, α-β'-Dimethylpyridin, Kp. 154—155°, α-α'-Dimethylpyridin, Kp_{760}. 142,5°, α-γ-α'-Trimethylpyridin, Kp_{760}. 170,5°.

α-β'-Dimethylpyridin ist eine farblose Fl. von stark pyridinartigem Geruch. — Pikrat, F. 151—152°. — Chloraurat, F. 156—157°. — Chloroplatinat enthält 2 Mol. Krystallwasser; F. des wasserfreien Salzes 238° unter Zers. — Merkurichloridverb., $(C_7H_9 \cdot HCl \cdot 6HgCl_2)$, sehr kleine Krystalle, F. 163°. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 47. 28/2. [19/2.*].) FAHRENHORST.

E. Springer, *Die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Alkaloide.* Vf. hat eine Reihe von Alkaloiden auf ihr Verhalten gegen flüssiges CARO'sches Reagens (vergl. BAEYER und VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3625; C. **1900**. I. 295) einerseits u. eine Mischung von 5%ig. wss. H_2O_2-Lsg. mit der fünffachen Gewichtsmenge konz. H_2SO_4 (vgl. BAEYER und VILLIGER, Ber. Dtsch. chem Ges. **33**. 124; C **1900**. I. 422) andererseits untersucht. Den erhaltenen Resultaten zufolge sind beide Lsgg. zur Charakterisierung der einzelnen Alkaloide nicht geeignet, da nur

Brucin eine intensivere und dabei charakteristische Färbung erfährt. Auch bei Anwendung von kolloidalem Pt (nach BREDIG) konnten intensivere Färbungen nicht erzielt werden. Dem CARO'schen Reagens scheint indessen eine energischere Oxydationsfähigkeit zuzukommen, als der H_2O_2-H_2SO_4-Mischung. (Pharm. Ztg. **47**. 157. 26/2.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer u. **Hermann Leuchs**, *Über Serin und Isoserin*. Das im Jahre 1865 von CRAMER (J. pr. Chem. **96**. 76) unter den Spaltungsprodd. des Seidenleims entdeckte Serin wurde bisher allenthalben als α-Amino-β-oxypropionsäure aufgefaßt, wofür besonders seine Verschiedenheit vom Isoserin herangezogen wurde. Dieses, von MELIKOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 2227) aus α-Chlormilchsäureester, von ERLENMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1077) aus β-Chlormilchsäure, von beiden Forschern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 958. 1260) aus Glycidsäure dargestellt, sollte die Aminogruppe in β-Stellung enthalten. Für das Serin kam schließlich noch die Möglichkeit, die optisch aktive Form des racemischen Isoserins zu sein, in Betracht. Die Vff. haben jetzt zur Entscheidung dieser Fragen den synthetischen Weg gewählt und durch Einw. von NH_3 u. Blausäure auf Glykolaldehyd ein mit dem natürlichen Serin identisches Prod. erhalten. Daraus u. aus der Überführung des synthetischen Prod. mit HJ in gewöhnliches Alanin folgt für das Serin die Formel $CH_2OH \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$ (α-Amino-β-oxypropionsäure); durch die Reduktion des Isoserins mit HJ zu β-Aminopropionsäure ist auch die übliche Auffassung desselben als $CH_2(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ erwiesen. Die Synthese des Serins bildet die erste Anwendung der STRECKER'schen Methode zum Aufbau von Aminosäuren auf Oxyaldehyde der aliphatischen Reihe; um die Anwendbarkeit auch auf β-Oxyaldehyde zu prüfen, wurde Aldol der Rk. unterworfen, das in der That in α-Amino-γ-oxyvaleriansäure übergeht. Die Vff. beabsichtigen, durch Übertragung dieses Verf. auf die Zucker noch andere Aminosäuren darzustellen.

Synthese des Serins. Der als Ausgangsmaterial dienende Glykolaldehyd wurde nach dem Verf. von FENTON (J. Chem. Soc. London **75**. 575; C. **99**. II. 88) aus Dioxymaleïnsäure gewonnen, die Isolierung des reinen Aldehyds erfolgte jedoch nicht. Man erhitzt Dioxymaleïnsäure mit W. $^1/_2$ Stde. auf 60—70° und verdampft nach dem Aufhören der CO_2-Entw. im Vakuum bei 40° unter Nachgießen von abs. A. Den zurückbleibenden Aldehyd läßt man mit A. 2 Tage stehen, fügt bei 0° gesättigtes alkoh. NH_3 hinzu, läßt wiederum einen Tag stehen u. versetzt endlich mit der berechneten Menge wasserfreier Blausäure. Nach 24 Stdn. wird HCl (1,19) zugegeben und nach weiteren 24 Stdn. bei 0° mit gasförmigem HCl gesättigt. Der durch Verdampfen der Mutterlauge bleibende Sirup wird mit PbO 4—5 Stdn. gekocht zur Entfernung von Cl und NH_3; dabei scheint ein Teil des Serins ters. zu werden. Nun wird mit H_2S gefällt u. die eingedampfte Mutterlauge mit abs. A. gefällt. Die Ausbeute beträgt 9% der Theorie. Das Rohprod. wird durch Kochen seiner wss. Lsg. mit Tierkohle und Wiederfällen mit abs. A. farblos erhalten. Dünne Blättchen aus W., F. gegen 246° (korr.) unter Gasentw., Bräunung gegen 225°. L. in 23,13 Tln. W. von 20°. Natürliches Serin ist nach CRAMER l. in 24,2 Tln.; schmeckt süßlich, optisch inaktiv. Stimmt in allen Eigenschaften mit natürlichem Serin überein. — *Phenylcyanatserin*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$, entsteht durch allmählichen Zusatz ($^3/_4$ Stde.) von Phenylcyanat zu einer alkal., auf 0° gekühlten Lsg. des Serins; durch Zusatz von HCl erhält man die neue Verb. Nadeln aus h. W., F. 168—169° (korr.). Wl. in h. W. u. A., sl. in k. W., schwerer bei Ggw. von NaCl. Identisch mit dem auf gleiche Weise aus natürlichem Serin erhaltenen Prod.

Die Überführung des Serins in α-Alanin erfolgt durch 5-stünd. Erhitzen des Serins mit HJ (1,96) und rotem P auf 120—125°. Die Ausbeute an Alanin betrug fast 95% der Theorie. F. 295° (korr.) unter Gasentw. Es wurde zur weiteren

Charakterisierung mit Phenylcyanat kombiniert. Die erhaltene Phenylureïdosäure zeigte den F. 173° (korr.). Derselbe Versuch mit natürlichem Serin ergab dasselbe Resultat.

Isoserin (β-Amino-α-oxypropionsäure), $C_3H_7O_3N$. Die Verb. wurde aus β-Chlormilchsäure dargestellt. Die letztere wurde nach dem Verf. V. v. RICHTER's (J. pr. Chem. **20**. 193) aus Epichlorhydrin gewonnen. Die Überführung in die Aminverb. geschah durch vierstündiges Erhitzen der S. mit 23%igem NH_3 im eisernen Autoklaven auf 130°. Schliefslich wurde nach dem Entfernen von Cl u. NH_3 mit PbO das Isoserin aus h. W. krystallisiert. Ausbeute 70% an reinem Isoserin bei Anwendung reiner Chlormilchsäure. F. 248° (korr.) unter Zers.; bei 238° findet Bräunung statt. Fast geschmacklos. Cu-Salz, $C_3H_5O_3NCu + 3H_2O$, dunkelblaue Nadeln. Das Krystallw. entweicht zum gröfsten Teil bei 110°, der Rest bei 170°. Der Äthylester, in gewöhnlicher Weise aus dem Isoserin, abs. A. u. HCl-Gas dargestellt, liefs sich, wie bei den gewöhnlichen Aminsäuren, mühelos isolieren. Dagegen konnte er bei 8 mm Druck nicht destilliert werden. — *Phenylcyanatisoserin*, $(C_6H_5)NH\cdot CONH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$, entsteht analog der entsprechenden Serinverb. Rechtwinklige Tafeln aus h. W. F. 183—184° (korr.) unter Gasentw. Ll. in A., fast unl. in Ä. L. in 200 Tln. W. von 20° u. 16 Tln. von 100°. Wird durch Kochen mit 25%iger HCl nicht anhydrisiert.

Die Reduktion des Isoserins erfolgt ebenso wie beim Serin. Das erhaltene *β-Alanin* schmolz nach dem Krystallisieren aus h. W. bei 199—200°, ebenso wie eine aus β-Jodpropionsäure hergestellte Vergleichsprobe. Es wurde ferner noch in β-Phenylureïdopropionsäure, $C_{10}H_{12}O_3N_2$ (F. 174°, korr.), übergeführt, u. diese nach HOOGEWERFF und VAN DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas **9**. 57) in ihr Anhydrid (F. 236 bis 239°) verwandelt.

α-Amino-γ-oxyvaleriansäure, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHNH_2\cdot CO_2H$. Man führt Aldol in äth. Lsg. bei 0° in Aldolammoniak über und läfst dieses mit wasserfreier HCN 24 Stdn. stehen. Das Nitril wird mit HCl (1,19) unter Kühlung verseift, die entstandene Lsg. wird 1 Stde. gekocht u. im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird in W. aufgenommen u. mit PbO gekocht, u. schliefslich verdampft man nach dem Entbleien die Mutterlauge auf dem Wasserbade. Die Aminosäure wird durch Krystallisation aus 80%igem A. gereinigt. Ausbeute 20%. Farblose Blättchen, F. 212° unter Zers.; schmeckt süfs, reagiert neutral und löst CuO mit tiefblauer Farbe. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1902**. VI 78. [30/1.*].) HÖNIGSB.

S. Bondi, *Studien über den Seidenleim.* Der Seidenleim *(Sericin)* wurde dargestellt, indem die von den Puppen sorgfältig befreiten Cocons nach zweitägigem Abspülen mit W., eintägigem Baden in 1%iger HCl und gründlichem Wegwaschen der HCl zwei- bis dreimal je 1 Stde. lang mit W. ausgekocht wurden. Die Sericinlsg. hinterliefs nach dem Abdampfen spröde Lamellen, die gepulvert, mit W. in der Kälte gewaschen, dann 2 Tage mit 1%iger Kalilauge u. hierauf kurz mit Essigsäure behandelt, abermals mit W. gewaschen, danach 2—3 Tage lang mit k. A. u. 1 Stde. lang mit sd. A. ausgezogen u. schliefslich mehrere Tage hindurch mit Ä. extrahiert wurden. Das so gereinigte Pulver wird in h. W. gel. und mit A. gefällt. — Ein bequemeres Verf. zur Darst. reinen Sericins besteht darin, zu der Rohsericinlsg. vorsichtig ein wenig 1%ige Essigsäure zuzusetzen, wobei sich das Sericin abscheidet. Der Nd. wird durch häufiges Dekantieren mit W. gewaschen, dann mit k. u. hierauf mit sd. A. behandelt und mit Ä. extrahiert. — Zus. (auf aschefreie Substanz berechnet): C 45,00%, H 6,32%, N 17,14%. Das reine Sericin ist ll. in w. W., geht jedoch beim dreistündigen Erwärmen auf 110° vollständig, bei kürzerem Erhitzen oder niedrigerer Temperatur u. ebenso auch beim Eindampfen seiner Lsg. oder bei der Einw. einer S. in der Kälte unvollständig in eine schwerl. Modifikation über.

Während die schwerl. Modifikation des Glutins beim zweistündigen Erhitzen mit W. auf 120° im geschlossenen Rohr teilweise wieder in gelatinierbarer Form in Lsg. geht, ist dies bei der schwerl. Sericinmodifikation nicht der Fall. — In kons. HCl löst sich der Seidenleim augenblicklich, in kons. HNO_3 u. H_2SO_4 u. in Eg. dagegen langsam; verd. SS. bewirken in höherem oder geringerem Grade Quellung. In den mit k. SS. bereiteten Lsgg. ist viel Acidalbumin und wenig (primäre) Albumose, in den mit h. SS. bewirkten Lsgg. viel (primäre, ja auch sekundäre) Albumose u. wenig Acidalbumin vorhanden. — Kalilauge löst das Sericin leicht unter B. von (primären) Albumosen, Sodalsg. bewirkt bloſs Quellung. — Wss. Sericinlsgg. geben mit Essigsäure nur bei Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse Ndd.; so ist z. B. für die Fällung einer 0,5%igen Sericinlsg. ein Essigsäuregehalt von 0,025% das Minimum, ein solcher von 1—1,5% das Maximum und ein solcher von 0,25% das Optimum. Auch für die Fällung mit Mineralsäuren und mit Essigsäure u. Ferrocyankalium ist die Konzentration maſsgebend. — Das Sericin ist linksdrehend u. giebt beim Kochen mit HCl Lsgg., die nicht reduzieren, aber MOLISCH'sche Rk. liefern. — Zum Gelatinieren brauchen die Sericinlsgg. Ruhe (Erschütterungen wirken hemmend), Zeit (und zwar längere als Glutin) und eine bestimmte Konzentration (von mindestens 1,5% Sericin). Durch Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohr geht das Gelatinierungsvermögen verloren. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 481—99. 25/2. 1902. [26/12. 1901] Wien. Univ.-Inst. f. mediz. Chemie.) BURIAN.

Ernst Bendix, *Bemerkungen zu: Die Entstehung von Glykogen aus Eiweiſs von Bernhard Schöndorff.* Vf. weist die Kritik zurück, welche SCHÖNDORFF (S. 267) in seiner Erwiderung auf CREMER's Ausführungen vor kurzem an den Experimenten des Vf.'s geübt hat. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 544—48. 25/2. [16/1.] Göttingen.) BURIAN.

R. Ehrenfeld, *Über die Einwirkung von nascierendem Chlor auf Proteïnstoffe.* Vor kurzem hat Vf. in Verbindung mit HABERMANN (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 467; C. **1901**. II. 135) die Einw. des nascierenden Cl auf Caseïn beschrieben. Die beim Caseïn angewandte Methode wurde jetzt auch auf andere Proteïnstoffe übertragen. Die (durch Wasser aus der Zersetzungsflüssigkeit ausgefällten) Chlorierungsprodukte ähnelten durchaus dem chlorierten Caseïnderivat und waren wie dieses l. in w. A. (besonders bei Ggw. von HCl) u. in Eg. Die Analysen lieferten folgende Resultate:

	C Prozente	H Prozente	N Prozente	Cl Prozente	O Prozente
Chloriertes Eieralbumin . . .	46,33	5,46	10,11	6,51	31,59
Chloriertes Serumalbumin . .	52,23	6,54	6,43	8,95	25,89
Chloriertes Vitellin (aus Eigelb)	47,02	5,76	9,67	10,0	27,54
Chloriertes Legumin	51,77	6,16	7,96	9,63	24,57
Chloriertes Caseïn	43,36	5,50	12,38	13,58	25,10

Rechnet man die erhaltenen Werte auf chlorfreie Substanz um, so ergiebt sich, daſs Abspaltung von C u. N und Aufnahme von O stattgefunden hat. Schwefel fehlt in den sämtlichen Chlorierungsprodd. vollständig. Doch konnte in der von dem gechlorten Produkt abfiltrierten Fl. keine H_2SO_4 und auch keine Sulfongruppen (durch Schmelzen des Abdampfrückstandes der Fl. mit Ätzkali) nachgewiesen werden. Durch das Fehlen des Schwefels unterscheiden sich die nach dem Verf. von HABERMANN und EHRENFELD gewonnenen chlorierten Prodd. von dem gechlorten Caseïnderivat, welches PANZER (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 131; C. **1901**. II. 690) dargestellt hat, und welches 0,23% S aufwies. Vf. hält PANZER's Produkt für ein Gemenge einer schwefelfreien Verb. vom Typus seiner halogenierten Eiweiſs-

abkömmlinge mit dem schwefelhaltigen Caseïnrückstande. — Die vom Vf. dargestellten Chlorierungsprodd. lieferten schon bei der Dest. mit MgO Ammoniak und gaben bei der Zers. mit Brom und W. bei 100° unter Druck Bromoform u. Bromanil. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 566—79. 25/2. [24/1.] Brünn. Lab. f. allgem. und analyt. Chem. d. k. k. techn. Hochschule.) BURIAN.

Physiologische Chemie.

K. B. Lehmann, *Über die Wirkung von metallischem Kupfer auf die Pflanzenwurzel.* Die Verss. wurden durch die Frage veranlaßt, ob das Wachstum einer Wiese durch das W. eines Cu-führenden Baches beeinflußt werden könne. Vf. säte Bohnen, Kürbis und Erbsen in Erde, die 7,5‰, bezw. 7,5‰ und 3,5‰ Cu-Zusatz erhalten hatte, und fand, daß die Wurzeln dieser Pflanzen ein vermindertes Längenwachstum besaßen, dagegen reichliche, auch wieder sehr kurze u. harte Seitenästchen trieben. Das Pflanzenwachstum wurde entschieden durch das Cu geschädigt. (Münch. med. Wchschr. **49**. 340. 25/2. [6/2.*] Physik.-med. Ges. Würzburg.) PROSKAUER.

Paul Theodor Müller, *Vergleichende Studien über die Gerinnung des Caseïns durch Lab und Laktoserum.* Die Fähigkeit des Serums von Tieren, welche nach dem BORDET'schen Prinzip mit den Eiweißstoffen der Milch vorbehandelt waren, Caseïn zu fällen, ist an die Ggw. von Kalksalzen gebunden. Letztere können auch durch Barytsalze ersetzt werden. Magnesiumsulfat und andere Salze sind hierzu nicht befähigt. Das spezifische Serum, *Laktoserum* genannt, fällt auch gekochte Milch, eventuell erst nach Kalkzusatz. Bei der Fällung des Caseïns mittels Laktoserum ist die Abspaltung eines albumosenartigen Körpers von den Eigenschaften des Molkeneiweißes, wie sie bei der Labkoagulation stattfindet, nicht nachzuweisen. Die durch Kochen mit physiologischer NaCl-Lsg. hergestellte Lsg. des Laktond. wird sowohl durch neues zugesetztes Laktoserum, wie durch Labferment wieder gefällt, bei der Labkoagulation des gel. Laktond. entsteht Molkeneiweiß. Die Fällungsgrenzen des gel. Nd. mit $(NH_4)_2SO_4$ sind die gleichen wie diejenigen des frischen Caseïns; man darf wohl annehmen, daß das Caseïn aus dem Nd. durch Kochen mit physiologischer NaCl-Lsg. regeneriert wird.

Durch starke Essigsäure läßt sich aus der durch das Laktoserum hervorgebrachten Fällung das „Präzipitin" in wirksamer Form extrahieren; der Nd. stellt somit eine Verb. des unveränderten Caseïns mit dem Präzipitin vor, deren B. auch bei Abwesenheit von Kalksalzen vor sich geht. Das durch Einw. von Labferment auf kalkfreies Caseïn erhaltene kalkfreie Paracaseïn vermag das Präzipitin nicht zu binden.

Vf. spricht sich gegen die Fermentnatur des Laktopräzipitins aus, das durch längeres Erhitzen über 70° inaktiviert wird u. dabei die Fähigkeit erlangt, die fällende Wirkung frischen Laktoserums aufzuheben. Laktoserum, dessen Präzipitin durch Caseïnzusatz entfernt wurde, besitzt keine derartig hemmenden Eigenschaften, woraus man schließen muß, daß die hemmenden Stoffe nicht in dem frischen Serum vorgebildet sind, sondern erst beim Erhitzen entstehen. Ebensowenig hemmt inaktiviertes n. Kaninchenserum; diese Hemmungswirkung wird durch Kalksalze nicht aufgehoben, ist also nicht durch Kalkentziehung von Seiten der hemmenden Substanzen bedingt. Man kann die hemmenden Stoffe aus dem inaktivierten Serum durch verd. Essigsäure ausfällen; eine Bindung des Präzipitins an die hemmenden Stoffe findet bei essigsaurer Rk. nicht statt. Hingegen wird, trotz eingetretener Hemmung, das Präzipitin bei Ggw. von Essigsäure an das Caseïn gebunden und scheidet sich mit diesem ab.

Das inaktivierte Laktoserum ist fähig, bereits gefälltes Laktoserumpräzipitat

nach mehrstündiger Einw. wieder zu lösen, eine Fähigkeit, die dem n. inaktivierten Kaninchenserum nicht zukommt. — Das Laktoserum, das durch Milchzusatz seines Präzipitins beraubt wurde, gewinnt auch durch die Erhitzung auf 75° keine fällungshemmenden Eigenschaften; es scheinen somit die hemmenden Substanzen Derivate des Präzipitins zu sein und durch Erhitzen aus demselben zu entstehen.

Während n. inaktiviertes Kaninchenserum keine Antilabwirkung besitzt, hemmt das inaktivierte Laktoserum die Koagulation durch Labferment, wie die durch frisches Laktoserum. Es beruht diese Hemmung der Labkoagulation nicht etwa auf einer Bindung des Labferments, da bei Zusatz überschüssigen Caseïns die früher gehemmte Koagulation wieder eintritt. Die Hemmung sowohl der Lab-, wie der Laktoserumfällung erklärt Vf. durch die Fähigkeit der hemmenden Stoffe, Caseïn zu binden und dadurch vor der Einw. der koagulierenden Agenzien zu schützen. Da die hemmenden Substanzen als Derivate der Präzipitine aufzufassen sein dürften, so wären sie hiernach mit den kürzlich von EISENBERG und VOLK beschriebenen „Agglutinoiden" als „Präzipitoide" in Parallele zu stellen und im Sinne der EHRLICH'schen Theorie als Rezeptoren aufzufassen, deren zymophore Gruppen durch die Hitze zerstört, deren haptophore Gruppen jedoch erhalten geblieben sind. (Münch. med. Wchschr. **49**. 372. 18/2. [22/1.] Graz. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

Max Matthes, *Experimenteller Beitrag zur Frage der Hämolyse.* Blutkörperchen, welche aus einem in isotonischer Salzlsg. aufgefangenen Blut erhalten und dann wiederholt auf der Zentrifuge mit solcher Lsg. gewaschen wurden, bleiben, der Einw. des Pankreas ausgesetzt, völlig erhalten und setzen sich als ein nicht oder nicht wesentlich agglutinierbarer Bodensatz ab; selbst alkal. gehaltene Pankreaslsg. verhält sich indifferent zu den lebenden Blutkörperchen. Werden diese aber mit HAYEM'scher sublimathaltiger Lsg. abgetötet und nach Entfernung des Sublimats mit Pankreas behandelt, so findet Verdauung statt. Die gleichen Ergebnisse wurden mit kräftig verdauendem, neutral gemachtem Krebsmagensaft erhalten. — Das Blutserum eines mit Meerschweinchenblut vorbehandelten Kaninchens, welches stark hämolytisch auf Meerschweinchenblut wirkte, selbst wenn es mit HAYEM'scher Lsg. zusammengebracht war, verlor sein hämolytisches Vermögen nach der Pankreasverdauung nicht. Dem hämolytischen Serum selbst kommt, wie ein Vers. mit Fibrin bewies, eine proteolytische Fermentwirkung nicht zu. Wie Versa. mit einem erhitzten Immunserum zeigten, tötet die Behandlung der Blutkörperchen mit dem Immunkörper jene nicht ab und macht sie nicht den verdauenden Enzymen zugänglich, wie dies die HAYEMsche Lsg. thut. Dagegen tritt regelmäßig eine sehr starke Agglutination der roten Blutkörperchen ein. Das durch $^1/_2$-stündiges Erhitzen auf 56° inaktivierte Serum enthält also einen wärmebeständigen, agglutinierenden Körper; aber in dem nachträglich mit Verdauungslsgg. behandelten Serum war diese Agglutination um vieles stärker.

Im Serum sind Stoffe vorhanden, die das Hämoglobin der eigenen abgetöteten Blutkörperchen zu lösen im stande sind. Man beobachtet dies schon an der Veränderung der Farbe der in HAYEM'scher Lsg. einerseits, andererseits in isotonischer Salzlsg. aufbewahrten Erythrocyten. Die lösende Kraft leidet unter der Einwirkung der Wärme.

Es erscheint somit erwiesen: 1. daß man im Verdauungsvers. eine Möglichkeit hat, ein lebendes von einem abgestorbenen roten Blutkörperchen zu unterscheiden oder überhaupt eine biologische Rk. auf lebendes u. totes Gewebe besitzt; 2. daß der EHRLICH'sche Immunkörper, bezw. die substance sensibilisatrice BORDET's an sich die Erythrocyten nicht abtötet, und 3. daß mit HAYEM'scher Lsg. abgetötete Blutkörper im eigenen Serum gel. werden, daß also diese Lsg. die Rolle des Immunkörpers in diesem Falle vertritt. (Münch. med. Wchschr. **49**. 8—10. Jena.) PROSKAUER.

Swale Vincent, *Die Eiweifskörper der glatten Muskelfasern.* Vf. hat Extrakte aus der Muscularis von *Schaf-*, *Schweine* und *Gänsemagen* untersucht, die durch Zerkleinerung und Auspressen derselben unter Zusatz von 0,9 %ig. NaCl-Lsg. hergestellt waren. Die Extrakte reagieren zwar gegen Lackmus meist alkalisch, gelegentlich auch neutral und amphoter, aber gegen Phenolphtalein stets sauer, wenngleich wesentlich (ca. vier- bis siebenmal) schwächer, als analog hergestellte Auszüge aus quergestreiftem Muskel. Da überdies weifser Kaninchenmuskel saurer reagiert als roter, so erscheint der allgemeine Satz berechtigt: die Aciditāt des Muskels wächst mit der Zunahme der fibrillären Substanz und der relativen Abnahme des Sarkoplasmas. — Bei der Dialyse der Extrakte wurde ein *Globulinnd.* erhalten, der ungemein leicht, z. B. durch fortgesetztes Dialysieren, längeres Waschen, Umfällen und dergl. in eine unl. Modifikation übergeht und, einmal gefällt, überhaupt nicht mehr vollständig in Salzlösung gel. werden kann. Die (salzhaltige) Lösung des Globulins koaguliert meist nur in der Siedehitze und bei Essigsäurezusatz. — Im Filtrate des Globulinnd. ist ein *Albumin* vorhanden, welches ohne Säurezusatz bei 56° oder darüber koaguliert. Vf. warnt davor, Koagulationstemperaturen ohne quantitative Feststellung der Rk. der Lsg. und ohne Berücksichtigung anderer Umstände (insbesondere des Salzgehaltes) zur Charakterisierung von Eiweifsstoffen zu benutzen. — Das Globulin der glatten Muskeln ist wahrscheinlich dem Myosin, das Albumin der ersteren dem Myogen der quergestreiften Muskeln analog. Aufser diesen beiden Proteïnstoffen enthält der glatte Muskel, wie Vf. schon früher in Gemeinschaft mit Lewis (Journal of Physiology **26**. 445. 1901) nachgewiesen hat, überdies reichlicher, als der quergestreifte Muskel, ein *Nukleoproteïd.* — Die Extrakte aus den glatten Muskeln zeigen Spontangerinnung, und zwar langsam schon wenige Grade über 0°, am schnellsten bei 37°; für die Stärke dieser Gerinnung spielen unbekannte Faktoren eine grofse Rolle. Das Gerinnungsprod., welches sowohl das Globulin als das Albumin des Muskels fast vollständig enthält — denn das übrigbleibende Serum ist nahezu eiweifsfrei —, erfordert zur Auflösung Salzlsgg. von höherer Konzentration als das native Muskelglobulin. — Der Extrakt des *Schliefsmuskels der Anodonta* koaguliert bei 37° und giebt bei der Dialyse einen Globulinnd., der sich in Salzlsg. gar nicht mehr wieder löst. Bezüglich der übrigen Details siehe das Original. (Ztschr. physiol. Chem. **34**. 417—29. 25/2. 1902. [18/11. 1901.] Heidelberg. Physiol. Inst. u. Cardiff. Physiol. Lab. d. University-College.) Burian.

Alonzo Engelbert Taylor, *Über das Vorkommen von Spaltungsprodukten der Eiweifskörper in der degenerierten Leber.* Bei akuter, gelber Leberatrophie findet sich bekanntlich in Harn und Leber Leucin und Tyrosin; Vf. konnte bei der genannten Erkrankung überdies *Asparaginsäure* in der Leber nachweisen. — Die Leber eines an akuter, gelber Leberatrophie verstorbenen Menschen wurde, in kleine Stücke geschnitten, zwei Tage lang mit k. A., dann mit Ä. extrahiert; die entfetteten und getrockneten Stücke wurden pulverisiert und mehrmals mit h. W., dann mit sehr verd. HCl ausgezogen. Die sauren und neutralen Auszüge und die in W. l. Anteile des alkoh. und des äther. Extraktes wurden vereinigt und nach dem Einengen (bei 100 mm Druck) nach dem Verf. von Kossel auf Hexonbasen verarbeitet; das Ergebnis war negativ. Hierauf wurde die Fl. (nach Beseitigung der Phosphorwolframsäure) nach der von E. Fischer ausgearbeiteten Methode auf Aminosäuren verarbeitet; mittels dieser Methode gelang der Nachweis von Leucin und von Asparaginsäure. — Das Fehlen der Hexonbasen beweist nicht mit Sicherheit, dafs dieselben bei der Leberdegeneration gar nicht auftreten; es ist möglich, dafs sie zwar gebildet, aber alsbald wieder durch den Kreislauf weggeschafft werden. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 580—84. 25/2. [30/1.] California. Hearst Laboratory of Pathology.) Burian.

Emil Abderhalden, *Das Verhalten des Hämoglobins während der Säuglingsperiode.* BUNGE hat bekanntlich gezeigt, dafs der Fe-Gehalt des Kaninchenorganismus bei der Geburt am gröfsten ist, um gegen Ende der Säuglingsperiode allmählich abzusinken. Zum Vergleiche mit BUNGE's Angaben hat Vf. nun den Hämoglobingehalt des Körpers neugeborener und säugender Kaninchen in verschiedenen Entwickelungsstadien ermittelt, indem er in dem wss. Extrakte des durch Zerkleinerung der Tiere erhaltenen Organbreies das Hämoglobin kolorimetrisch bestimmte (vgl. Z. Biolog. **39**. 107; C. **1900**. I. 306). Er gelangte zu folgenden Ergebnissen: 1. Die absoluten Hämoglobinmengen sind bei der Geburt am kleinsten, um im Verlaufe der Säuglingsperiode allmählich anzusteigen. 2. Die prozentischen Hämoglobinmengen sind umgekehrt bei der Geburt am höchsten und erreichen am Ende der Säuglingsperiode ihr Minimum. 3. Das nicht im Hämoglobin enthaltene Eisen besitzt sein Maximum bei der Geburt und sinkt dann im Laufe der Säuglingsperiode von Tag zu Tag ab. Dementsprechend geben die Gewebe, insbesondere Leber und Milz, unmittelbar nach der Geburt, nicht aber am Ende der Laktationsperiode die Eisenrk. mit $(NH_4)_2S$ + NH. (Ztschr. physiol. Chem. **34**. 500—16. 25/2. [1/1.] Lab. d. Prof. v. BUNGE.) BURIAN.

Fr. Kutscher u. **J. Seemann**, *Zur Kenntnis der Verdauungsvorgänge im Dünndarm.* I. Vf. teilen zunächst ausführlich den an einem Hunde mit Dünndarmfistel angestellten Vers. mit, über dessen Ergebnis (Ggw. von Leucin, Tyrosin und Lysin im Darminhalte) sie bereits (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 275; C. **1901**. II. 784) vorläufig berichtet haben. Auch in mehreren anderen Experimenten fand sich im Darminhalte von Hunden, die während der Verdauung getötet wurden, *Leucin*, *Tyrosin* und *Lysin*, und in geringer Menge *Arginin*. Dagegen konnten im Blute der Tiere diese Stoffe nicht nachgewiesen werden, und zwar auch dann nicht, wenn die Leber aus dem Kreislaufe ausgeschaltet war; ebenso liefs der wss. Extrakt der Darmschleimhaut jene Aminosäuren und Basen vermissen. Vff. glauben deshalb, in Übereinstimmung mit LOEWI (S. 329) annehmen zu dürfen, dafs die genannten Substanzen bereits in der Darmwand wieder synthetisch zu Eiweifs aufgebaut werden. Die Zers. der Eiweifskörper im Darmlumen bis zu krystallinischen Prodd. halten Vff. für eine Wirkung des Trypsins, nicht des Erepsins (COHNHEIM, Ztschr. physiol. Ch. **33**. 451; C. **1901**. II. 784). (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 528—43. 25/2. [16/1.] Marburg. Physiol. Institut.) BURIAN.

Beyer, *Das Verhalten des löslichen Silbers im Körper.* Die Unters. der Organe auf abgelagertes Silber geschah nach der von KUNZ-KRAUSE ausgearbeiteten Methode (Therap. Monatsh. **15**. Nr. 8 u. 10; C. **1901**. II. 441). Es findet in unmittelbarem Anschlufs an die Einführung von kolloidalem Silber, dem Collargolum, eine Verteilung durch den Blutstrom über den gesamten Organismus statt. Dieser Zustand ist aber ein vorübergehender; sehr bald tritt Ausscheidung ein. Nach verhältnismäfsig kurzer Zeit sind selbst die Hauptablagerungsorte (vgl. KUNZ-KRAUSE, l. c.) wieder silberfrei. Das kolloidale Silber ist zwar kein sehr energisch wirkendes Bakteriengift, aber es besitzt den Mikroorganismen gegenüber eine entwickelungshemmende Kraft. Diese letztere kann bei den Mengenverhältnissen, wie sie im Körper bei therapeutischer Anwendung vorliegen, allein eine Rolle spielen. Handelt es sich um widerstandsfähige Infektionskeime, so ist eine stetige Neuzufuhr von Silber erforderlich. (Münch. med. Wchschr. **49**. 331—36. 25/2. 1902. [26/10. 1901.*] Dresden. Ges. f. Natur- u. Heilkunde.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Über eine erhebliche Fehlerquelle bei der Untersuchung der Diastasen.* Vf. weist darauf hin, daſs die in der Blaufärbung einer H_2O_2-haltigen alkoh. Guajaktinktur bestehende Wasserstoffsuperoxydguajakrk., welcher man seit den Unterss. von SCHOENBEIN u. BERTRAND eine allgemeine Anwendbarkeit zum Nachweis von Diastasen zugeschrieben hat, nicht immer zuverlässig ist, da eine ganze Klasse von Diastasen, nämlich die in der Natur weit verbreiteten *Hydrogenasen*, reduzierend auf Guajakosonid einwirken u. so die Bläuung der Tinktur durch H_2O_2 verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences. **134**. 479—80. 24/2.*) HENLE.

Fr. Kutscher, *Über das Hefetrypsin.* II. In Erwiderung der von SALKOWSKI (vgl. S. 437) gegen ihn gerichteten Bemerkungen behauptet Vf., daſs SALKOWSKI das proteolytische Enzym der Hefe nicht näher charakterisiert habe, als schon vor ihm SCHÜTZENBERGER. Ferner kritisiert Vf. SALKOWSKI's Definition der *tryptischen Enzyme*. (Ztschr. physiol. Chem. **34**. 517—19. 25/2. [5/1.] Marburg. Physiol. Inst.) BURIAN.

Fr. Kutscher, *Über das Hefetrypsin.* III. Antwort auf die gegen Vf. von HAHN u. GEBET (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 385; C. **1901**. II. 942) veröffentlichte Erwiderung. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 520—24. 25/2. [5/1.] Marburg. Physiol. Inst. BURIAN.

A. J. Brown, *Enzymwirkung.* Vf. hat früher (J. Chem. Soc. London **61**. 380; C. **92**. I. 560. 859) gezeigt, daſs bei der alkoh. Gärung in Lagg. von gleichem Volum, aber verschiedener Zuckerkonzentration durch eine konstante Hefemenge ein konstantes Gewicht an Zucker gespalten wird; er hat darauf hingewiesen, daſs sich in dieser Hinsicht die Gärung wesentlich von der Inversion unterscheidet, welche nach O'SULLIVAN u. TOMPSON (J. Chem. Soc. London **57**. 865; C. **90**. II. 561. 956) dem Gesetz der Massenwirkung folgt. Solange man die Gärung als eine Lebensfunktion der Zelle betrachtete, konnte eine solche Verschiedenheit nicht Wunder nehmen. Seit man aber weiſs, daſs sie ebenso wie die Inversion eine Enzymwirkung ist, verdient der Unterschied bei beiden Vorgängen näheres Interesse, zumal die von O'SULLIVAN u. TOMPSON nachgewiesene einfache Massenwirkung der Invertase häufig als typisch für alle Arten der Enzymwirkung angesehen wird.

Vf. hat daher die Einw. von Diastase auf Rohrzucker untersucht und gefunden, daſs ihre Geschwindigkeit von der einer Massenwirkung sich wesentlich unterscheidet und derjenigen der Gärung vergleichbar ist. Stellt man die Einwirkungsgeschwindigkeit graphisch dar, so nähert sie sich, wenn unbeeinfluſst durch Anhäufung von Inversionsprodukten, einer geraden Linie. Die von den oben erwähnten Autoren gefundene Kurve ist durch den verzögernden Einfluſs der Inversionsprodd. hervorgebracht und irrtümlich als die logarithmische Kurve der Massenwirkung betrachtet.

Aber wenn auch der Verlauf der Inversion dem Gesetz der Massenwirkung nicht folgt, kann er doch nicht ganz unabhängig von der M. sein, u. es muſs daher deren Wirkung durch einen anderen Einfluſs zurückgedrängt werden. Und dieser Einfluſs ist, wie der Vf. glaubt, darin zu finden, daſs bei den die Inversion wahrscheinlich begleitenden verwickelten Umwandlungen die Zeit als Faktor auftritt. Es ist Grund vorhanden zu der Annahme, daſs während der Inversion des Rohrzuckers dieser eine molekulare Verb. mit der Invertase eingeht, welche eine komplexe Umsetzung u. das Vorhandensein eines Zeitfaktors von einiger Gröſse voraussetzt. Es erscheint daher wahrscheinlich, daſs dieser Faktor den Einfluſs der Massenwirkung auf den Inversionsverlauf beschränkt in Lagg. von gewöhnlicher Konzentration. Ist dies aber

der Fall, so muſs es bei Rohrzuckerlagg. einen Punkt der Verdünnung geben, wo die Wirkung der Invertase der einfachen Massenwirkung gleich ist. Wie Vf. fand, wird dieser Punkt bei einer ca. 1%ig. Lsg. von Rohrzucker erreicht, u. der experimentelle Befund bestätigt so die oben gezogenen Schlüsse.

Der Verlauf der alkoh. Gärung ist analog dem der Inversion, u. die Verss. von KASTLE u. LÖVENHART (Amer. Chem. J. **24**. 491; C. **1901**. I. 263) zeigen dasselbe für Lipase — es werden wahrscheinlich auch diese beiden Enzymwirkungen wie die Inversion durch einen Zeitfaktor reguliert. Eine Ansicht über die Einw. solcher Enzyme, wie Diastase, Glucase und Peptase, kann noch nicht mit Sicherheit ausgesprochen werden. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 41—43. 28/2. [19/2.*].) FAHRENH.

H. T. Brown u. **T. A. Glendinning**, *Über die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Stärke durch Diastase, nebst einigen Bemerkungen über Enzymwirkung.* Der Umwandlungsverlauf während der Hydrolyse der Stärke durch Diastase gehorcht nicht der einfachen logarithmischen Formel einer unimolekularen Rk., vielmehr findet ein stetiges Wachsen des Geschwindigkeitskoeffizienten statt. Die Resultate können weder durch eine allmähliche Anhäufung der Umwandlungsprodd. und damit zusammenhängende Neigung zu chemischer Umkehrung erklärt werden, noch dadurch, daſs die intermediären Prodd. einen sehr kleinen Widerstand gegen die Hydrolyse zeigen. Betrachtet man die Zeitkurven, welche die Gröſse der Hydrolyse einer 3%ig. Lsg. von l. Stärke ausdrücken, genauer, so findet man, daſs bis zu einer Hydrolyse von 30—40% der Umwandlungsbetrag sehr nahe eine lineare Funktion der Zeit ist. Der übrigbleibende Teil der Kurve ist annähernd logarithmisch. In allen wesentlichen Punkten fällt der Verlauf der Hydrolyse von Stärke mit der Inversion des Rohrzuckers durch Invertase zusammen (s. vorst. Ref.), und ebenso stimmt er nahezu mit der von HENRY (S. 92) für die Inversion des Rohrzuckers gegebenen Formel überein.

Vff. sind geneigt, eine etwas andere Erklärung der Zeitkurven der Hydrolyse anzunehmen, als A. BROWN (s. vorst. Ref.), u. zwar eine solche, welche keine andere Differenz in den Zeitintervallen zwischen den aufeinanderfolgenden Stufen der Rk. fordert, als diejenige, welche durch Veränderungen der in der Einheit des Volums vorhandenen MM. der reagierenden Substanzen veranlaſst wird. Diese Hypothese ist nach allen Seiten hin ausgearbeitet worden, und ebenso ein Vers. gemacht, die Erscheinungen der Enzymhydrolyse mit denen der Säurehydrolyse zu verknüpfen, indem in beiden Fällen die Wasserionen oder die aktiven dissociierten Wassermoleküle, als die wahren Träger der Hydrolyse betrachtet werden. (Proceedings Chem. Soc. **18**. 43. 28/2. [19/2.*].) FAHRENHORST.

K. B. Lehmann, *Über die Bildung von Oxydationsfermenten (Tyrosinase) durch Bakterien.* Das Braunwerden von Nährböden, auf welchen Bakterien kultiviert waren, führt Vf. auf die Ggw. der *Tyrosinase* zurück. Dies ist z. B. der Fall beim Bac. fluoresc. non liquefac. Der Nährboden bräunt sich jedoch nicht, wenn er Zucker enthält. Die Annahme, daſs das genannte Bakterium bei Abwesenheit von Zucker Tyrosin abspaltet, und daſs letzteres durch eine Oxydase verändert wird, fand darin eine Stütze, daſs beim künstlichen Zusatz von Tyrosin auch ein zuckerhaltiger Nährboden braun wurde, und daſs die Bräunung eines zuckerfreien Nährbodens durch Tyrosinzusatz noch zunahm. (Münch. med. Wchschr. **49**. 340. 25/2. [6/2.*] Physikal.-chem. Ges. Würzburg.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Orla Jensen, *Studien über das Ranzigwerden der Butter.* (Forts. von S. 362. 537. 599.) In Sauerrahmbutter findet keine Zunahme der Gesamtkeimzahl statt, weil die Abnahme der Milchsäurefermente, welche von Anfang an schon ihr Maximum erreicht haben, die Zunahme anderer Mikroorganismen kompensiert. Sie verhält sich sonst in bakterieller Beziehung ähnlich wie die Süfsrahmbutter.

In der ranzigen Butter fand Vf. stets Oidium lactis, Cladosporium butyri, Mycodermaarten, Milchzucker vergärende Hefen, Milchsäurebacillen (Bacillus α [FREUDENREICH] und ähnliche Formen), öfters auch die in frischer Butter immer und häufig vorkommenden Mikroorganismen, Bac. mikrobutyricus (HELLSTRÖM), Penicillium glaucum. Vf. geht nun dazu über, diejenigen Mikroorganismen festzustellen, welche das Butterfett unter gleichzeitiger B. von flüchtigen Fettsäuren u. Estern derselben zers. Zu diesem Zweck wurde sterile Butter mit Reinkulturen der verschiedenen, in gewöhnlicher Butter häufig vorkommenden Mikroben oder von gewissen wichtigen Kombinationen geimpft und nach einer passenden Zeit die stattgefundene Veränderung untersucht. Die sterile Butter stellte Vf. aus sterilem Rahm her. Von den nicht verflüssigenden Bakterien wurden geprüft Bakt. lactis acidi, Bac. α, aërogenes, aërogenesähnliche Bacillen ohne vorherige Einw. auf Milch, Proteus Zopfii zusammen mit Proteus Zenkeri und einer stinkenden Coliart, schliefslich ein Bacillus aus der Schmiere des Limburger Käses. Diese Bakterien besafsen kein oder nur ein so geringes Fettspaltungsvermögen, dafs sie für das Ranzigwerden der Butter kaum in Betracht kommen können. — Von den verflüssigenden Bakterien wurden untersucht B. ac. fluor. liquefaciens, allein oder mit Bakt. lactis acidi. Die Milchsäurebakterien erwiesen sich der Vermehrung des Bac. fluor. liquef. nicht hinderlicher, als die milchzuckervergärende Hefe, welche ebenfalls versucht wurde; die gebildete Milchsäure wirkte aber, besonders in der mit Milchzucker versetzten Butter, hemmend auf die hydrolytische Spaltung ein. Wichtig ist es, dafs unter diesen Bedingungen die Menge der freien flüchtigen Fettsäuren bei weitem nicht so hoch steigt, u. dafs damit der Geschmack und der Geruch der Butter viel besser bleiben. Die Milchsäurefermente sind deshalb von der allergröfsten Bedeutung für die Haltbarkeit der Butter. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 171—74. 211—16. 16/2. 17/2. Bern. Bakt. Lab. Schweiz. landw. Vers.- u. Unters.-Anst.) PROSKAUER.

Mansfeld, *Fälschungen in Österreich-Ungarn. Bericht über die Thätigkeit des Laboratoriums des Österreichischen Apothekervereins vom 1/9. 1900 bis 31/8. 1901.* Von 1133 untersuchten Proben wurden 293 = 26% beanstandet. Vf. teilt folgende *Analysen* von *Branntweinen* mit: Kognak: I. 1872er Kattus, II. Vieux Camis et [illegible] III. Lamatsch, IV. ungarischer Kognak Ehrlich & Co., V. Kognak mit Kola. [illegible] VI. Tresterbranntwein, VII. Weindestillat, VIII. Jamaicarum, IX. Sliwowitz, [illegible]branntwein, XI. Ebereschenbranntwein, XII. Holunderbranntwein (siehe die [illegible] auf folgender Seite).

[illegible] Probe *Brot* war mit Gerstenmehl verfälscht. Zwei Brote für Diabetiker [illegible]5 und 47,44% W., 38,35 und 46,29% N-Substanz, 9,36 und 2,87% [illegible]ne Probe *Butter* enthielt 25% Kokosfett. Eine Pflanzenbutter [illegible]% W., 2,28% Asche, 56,32% Fett, 31,62% N-Substanz, 7,95% [illegible]te also einen erheblichen Nährwert. *Schokoladen*pastillen enthielten [illegible]nmehl. Eine durch Mehl verfälschte Schokolade war mit Ocker [illegible]ouvertüre für Prallines enthielt 20% Kokosfett und 2% Mehl. [illegible]hatten 0,4—0,53% Theobromin. Proben „Plasmon-Schokolade“

hatten nur 13% statt 17% N-Substanz. Die Fabrik gab an, ein Teil des Stickstoffs habe sich wohl während der Fabrikation als NH_3 verflüchtigt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
A. in Volumproz. .	40,32	43,65	44,68	47,4	46,23	49,17
Extrakt	1,3754	0,097	1,0468	1,0486	0,7470	—
Freie S. als Essigsäure	0,0648	0,1008	0,0192	0,0336	0,0504	0,288
Aldehyd	0,0072	0,0117	0,0116	0,0061	0,0112	0,0188
Furfurol	0,0006	0,0003	0,0006	0,0011	0,0005	0,0002
Höhere Alkohole .	0,1541	0,1940	0,0717	0,1452	0,2636	0,2492
Äthylessigester . .	0,0422	0,1910	0,0284	0,0243	0,0513	0,1175
Verhältnis der höheren Alkohole zu den Estern . . .	3,65	1,02	2,5	6,0	4,5	2,1
Auf absoluten Alkohol berechnet:						
Freie Säure . . .	0,1606	0,2309	0,0411	0,0709	0,1090	0,5858
Aldehyde	0,0178	0,0268	0,0227	0,0128	0,0242	0,0282
Furfurol	0,0014	0,0007	0,0013	0,0025	0,0011	0,0004
Höhere Alkohole .	0,3822	0,4444	0,1536	0,3060	0,5053	0,5068
Ester.	0,1046	0,4375	0,0608	0,0513	0,1109	0,2391
Summe der Nebenbestandteile . .	0,6666	1,1403	0,2795	0,4435	0,7505	1,3702

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
A. in Volumproz. .	12,5	69,20	46,69	48,46	43,20	43,33
Extrakt	—	0,4606	—	—	—	—
Freie S. als Essigsäure	0,1212	0,0816	0,0600	0,0912	0,0264	0,0504
Aldehyd	0,0014	0,0201	0,0123	0,0129	0,0057	0,0171
Furfurol	0,0002	0,0010	0,0008	0,0004	0,0008	0,0004
Höhere Alkohole .	0,0800	0,1459	0,0534	0,1262	0,2186	0,1579
Äthylessigester . .	0,0670	0,3512	0,1571	0,1856	0,1331	0,0904
Verhältnis der höheren Alkohole zu den Estern . . .	1,2	0,4	0,34	0,67	1,64	1,7
Auf absoluten Alkohol berechnet:						
Freie Säure . . .	0,9696	0,1179	0,1291	0,1873	0,0611	0,1111
Aldehyde	0,0112	0,0290	0,0264	0,0261	0,0132	0,0377
Furfurol	0,0012	0,0017	0,0017	0,0008	0,0018	0,0008
Höhere Alkohole .	0,6400	0,2108	0,1149	0,2595	0,5060	0,0348
Ester.	0,5360	0,5075	0,3381	0,3909	0,3082	0,1994
Summe der Nebenbestandteile . .	2,1580	0,8666	0,6102	0,8546	0,8903	0,3838

Eine *Eierkonserve* war mit Borax konserviert. *Ochsenmaulsalat* hatte aus der verzinnten Blechbüchse merkliche Mengen Zinn gelöst. Vf. ist für Zulassung von Borsäure und Borax als Konservierungsmittel aus nationalökonomischen Gründen. *Kaviar* wird stark mit Borax konserviert. Sofern er aber für Kranke bestimmt ist,

sollte jedes Konservierungsmittel ausgeschlossen werden. Ein als Fischfutter bestimmtes *Fleischmehl* enthielt 45% Mineralbestandteile, davon 25% Sand, nur wenig Muskelfasern, dagegen viel Pflanzenteile u. Haare. Das *Viehmastpulver* von KWIZDA enthielt 3,67% W., 66,31% Mineralbestandteile, davon 60,23% Natriumsulfat, 2,03% Fett, 4,42% N-Substanz, 23,57% N-freie Substanz, Roggenmehl und Lein.

Von 48 *Gewürz*proben waren 26 verfälscht. Die Fälschung wird schon in einigen Grofshandlungen von Fiume und Triest vollzogen. Ein neuer Beisatz zu Pfeffer konnte noch nicht identifiziert werden. Zwei Proben *Piment* mit 3,6 und 4,62% unlöslicher Asche enthielten Ocker. Eine *Zimmt*probe enthielt 6% Zucker. *Safran* war künstlich feucht gemacht und enthielt 20% W. Vier Präparate, welche offenbar zur Verfälschung von Gewürzen bestimmt sind, zeigten folgende Zus.: Grauweifses Pulver mit 18,11% Asche, davon 10,6% Sand u. gelber Ocker, enthielt: Oliventrester und eine gedörrte schwarze Wurzel. Ein schwarzes Pulver: Reisstücke, Palmmehl, eine gedörrte schwarze Wurzel. Rotes Pulver: 10,22% Asche, davon 5,27% roter Ocker, hauptsächlich Haselnufsschalen. Weifses Pulver: nur Oliventrester.

Grüne *Kaffee*bohnen wurden vielfach künstlich gefärbt. Ein Gemisch von Schellack und Kolophonium, welches als *Kaffeeglasierungsmittel* Verwendung findet, ist nicht empfehlenswert, da es dem Kaffee einen brenzlichen Geruch erteilt. Verss. über die Wasseranziehungskraft vom *Feigenkaffee* zeigten, dafs ein frisch gedörrter, 2,97% W. enthaltender Feigenkaffee nach einmonatlicher Lagerung in einem Keller in seiner Packung 4,94% W., ebenso lange in der feuchten Laboratoriumsluft gelagert aber 17,47% W. enthielt. Bei der Fabrikation des *Malzkaffees* geht infolge des Röstens die Extraktausbeute des ursprünglichen Malzes von 67,9 auf 37,7%, die Maltose von 34,4 auf 5,9% zurück. *Roggenmehl*, das mit dem VOGL'schen Reagens eine intensive Blaufärbung gab, enthielt Wachtelweizen, eine Probe Gries enthielt Wicken.

Eine Probe *Milch* mit 28,2 Dichtegraden, 3,64% Fett und 11,7% Trockensubstanz war mit 12% W. versetzt, da die Stallprobe 31,6, 4,90% Fett u. 14,09% Trockensubstanz ergab. Eine aus Magermilch hergestellte kondensierte Milch enthielt 25,31% W., 2,44% Asche, 0,40% Fett, 11,40% Caseïn, 14,8% Milchzucker, 45,6% Rohrzucker. Eine Anzahl von *Schweineschmalz*proben war durch Rindstalg verfälscht, mit und ohne Kottonöl, in drei Fällen noch mit Kokosfett. Ein englisches Speisefett, „*Meroline*", enthielt 74% Fett, 2% Asche, 24% Maisstärke und war vermutlich mit Hammeltalg bereitet. Zwei Proben *Margarine* enthielten Arachisöl.

Eine grofse Zahl von *Weinen* gaben starke Salpetersäurerkk. Ein Rotwein enthielt 0,1375 g NaCl in 100 ccm, ein Portwein war salicylsäurehaltig. Ein Tokayer mit 0,033 g und ein Malagawein mit 0,013 g P_2O_5 bei 6 g zuckerfreiem Extrakt wurden beanstandet. (Rev. intern. falsific. **15**. 1—8. Januar-Februar 1902. [15/10. 1901.] Wien.) WOY.

F. Schaffer, *Fälschungen in der Schweiz. Bericht des Kantonallaboratoriums von Bern für 1900.* Eine Probe *Milch* hatte den Carbolsäuregeruch einer ärztlich behandelten Kuh dermafsen angezogen, dafs sie unbrauchbar war. In einer Büchse ausländischer kondensierter Milch wurde Borsäure gefunden. Kleine spanische *Weine* werden oft mit einem Wasser- und Weinsäurezusatz angetroffen. Als „*Remarcol*" wird von Paris her Fluornatrium als Weinkonservierungsmittel angeboten. Die 1900er Weifsweine zeigten häufig ein Braunwerden. Bei der Gärung hatten derartige Weine über der Hefeschicht eine ziemlich erhebliche schwammige Schicht, welche fast nur aus Fäulnisbakterien bestand. Durch tüchtiges Schwefeln läfst sich dem Braunwerden Einhalt thun.

„*Nucoline*" ist reine Kokosbutter. Als Salmiakterpentin*waschpulver* bezeichnete Präparate enthielten keine Spur dieser Stoffe. *Terpentinöl* hatte die D. 0,8525 statt 0,862, enthielt nur 26% von 150—160° sd. Bestandteile und war mit Mineralöl ver-

fälscht. In 5 Vergiftungsfällen waren 4 Arsen-, 1 Strychninvergiftung zu konstatieren. In einem Falle waren 15 Personen nach dem Genuſs von Makkaroni erkrankt, in denen dann 0,05% As_2O_3 festgestellt wurden. (Rev. intern. falsific. **15**. 8—11. Januar-Februar.) Woy.

H. Kreis, *Bericht des Baseler Kantonallaboratoriums für 1900.* Untersucht wurden 5744 Proben. Es kommen noch öfters Unterschiebungen von Margarine für Butter vor. 85 Proben Schweineschmalz waren einwandfrei. Eine Probe *Mohnöl* enthielt Sesamöl, eine Probe *Pfirsichkernöl* dagegen Mohnöl.

Haarwiederhersteller „Helvetia" enthielt Blei. *Weizenmehl*, welches bei einem Pferde zu Verdauungsstörungen führte, enthielt Unmengen Brandsporen. Spanischer *Safran* enthielt 25% Salpeter als Beschwerung. Galizischer *Fenchel* war teilweise bereits extrahiert und aufgefärbt. Von 2689 *Milch*proben waren 127 = 4,07% zu beanstanden. 6 Proben *Stärkezucker* erwiesen sich als völlig arsenfrei. (Rev. intern. falsific. **15**. 11—13. Januar-Februar.) Woy.

Pharmazeutische Chemie.

J. Boes, *Die Darstellung von Schlangengiftserum.* Die Darst. dieses von Calmette erfundenen „sérum antivénimeux" geht, ähnlich wie die des Diphtherieheilserums, von der Immunisierung gröſserer Tiere gegen Wirkung des Schlangenbisses aus. Das der indischen Copra entzogene, im Vakuum getrocknete Gift wird in 0,7%ig. Kochsalzlsg. gel. Durch längeres Impfen von Pferden mit einer stark verd., allmählich konzentrierter werdenden Lsg. dieser Giftlsg. wurde in den Tieren das Gegengift gebildet, welches denselben durch Aderlaſs entzogen wurde. 6—8 Liter Blut enthalten 2—3 Liter aktives Serum, das, auf seine Wirksamkeit an Kaninchen geprüft u. in kleine Flaschen (10 ccm) gefüllt wird und direkt gegen Schlangengift verwendbar ist. Die Pasteurinstitute von Paris und Lille versenden jährlich groſse Mengen dieses zweifellos wirksamen Serums nach den südlichen Ländern. — Durch Trocknen dieses Serums erhält man nach Fraser eine „Antivénene" genannte, ebenfalls sehr wirksame Substanz. (Pharm. Ztg. **47**. 131—32. 15/2.) v. Soden.

A. Wolff, *Furunkulin und andere Hefepräparate.* Vf. bespricht die Anwendung der Hefe als Arzneimittel. Nach seiner Ansicht ist das *Furunkulin* (Bezugsquelle: C. W. Barenthin, Berlin), ein in seinem Gehalt an wirksamer Substanz schwer zu kontrollierendes Gemisch von trockener Hefe mit viel Mehl, mit Vorsicht zu gebrauchen. Zur allgemeinen Behandlung dürfte sich die sogen. *Preſshefe* am geeignetsten erweisen. Ein haltbares Präparat, welches in den Apotheken zum innerlichen Gebrauch vorrätig gehalten werden kann, ist die Buchner'sche Alkoholätherhefe *(Dauerhefe)*. Da bei der inneren Heilwirkung der Hefe nur die Enzyme zur Wirkung gelangen, so wäre eine geeignete Anwendung auch in der Form des Buchner'schen *Hefenpreſssaftes* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2668; C. **98**. I. 70) gegeben. Als Bezugsquelle für wirklich reine Hefe *(Reinzuchthefe)* wird das Institut für Gärungsgewerbe, Berlin, genannt. (Pharm. Ztg. **47**. 140—41. 19/2. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) Düsterbehn.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten.* Ein *Heilserum gegen den Keuchhusten* soll Dr. Camille Leuriaux in St. Gilles, Belgien, dargestellt haben. — *Menthorol* = Menthosol (C. **1900**. II. 591) wird in Form einer 5—15%ig. Glycerinlsg. angewendet und von der Chem. Fabrik von Heyden, Radebeul, in den Handel gebracht. — *Marsyle* nennt die Firma F. Comar & Fils & Co. in Paris kakodylsaures Eisenoxyd. — *Scharlachserum* ist von Blumenthal als sog. Rekon-

valescentenserum aus dem Blut von Personen, welche die Krankheit überstanden hatten, dargestellt worden. — *Sirupus glycerophosph. comp. Sitoni* wird in der Weise bereitet, daſs man 27,4 g bei 110—120° getrockneten glycerinphosphorsauren Kalk unter Zusatz von 8,8 g Milchsäure in 250 ccm W. löst, eine Lsg. von 4,10 g Na_2SO_4, 2,07 g K_2SO_4, 4,66 g $FeSO_4$, 6,10 g Chininsulfat, 0,042 g Strychninsulfat in 100 ccm W. zusetzt, nach 24 Stunden das ausgeschiedene $CaSO_4$ abfiltriert, im Filtrat 775 g Zucker l. u. mit W. auf 1000 ccm auffüllt. (Pharm. Ztg. **47**. 124. 12/2.) DÜSTERB.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Chininurethan* wird nach GAGLIO aus 3 g Chininhydrochlorid, 1,5 g Urethan u. 3 g W. unter Erwärmung dargestellt. Die in W. ll. Verb., welche 2 Mol. Urethan auf 1 Mol. Chinin enthält, soll zur subkutanen, bezw. intravenösen Anwendung des Chinins herangezogen werden. Eine analoge Verb. erhält man aus Urethan und Chininhydrobromid. — *Hydrargyrum jodocacodylicum* wird nach CIAVETTE & FRAISSE in Form einer Lsg. gewonnen, indem man 1 g Hydrargyr. cacodylic. und 2 g Acid. cacodylic. in 75 g W. löst, eine zweite Lsg. von 1 g NaJ in 3 g W. hinzusetzt, die Mischung mit verd. Natronlauge neutralisiert u. mit W. auf 100 g auffüllt. — *Koseksym* heiſst ein aromatisches Kraftmalzextrakt der Malzfabrik Küstrin. — *Seleninum H. p. p.* (hydrogenio peroxydato paratum) ist ein aus dem von EDWIN KLEBS nachgewiesenen Diplococcus semilunaris mit Hilfe von H_2O_2 dargestelltes Antitoxin. — *Tuberculocidin Te-Ce* stellt nach EDWIN KLEBS eine 1%ige Lsg. der bakteriziden u. antitoxischen Substanz der Tuberkelbacillen dar, welche durch Zusatz von 0,2% Kresol haltbar gemacht ist. — *Tuberculoproteïn* enthält nach EDWIN KLEBS die immunisierenden Substanzen der Bacillenkörper, und zwar im Kubikzentimeter 10 mg. Die drei letzteren Präparate werden von der Firma RUMP & LEHNERS, Hannover, in den Handel gebracht. (Pharm. Ztg. **47**. 141. 19/2.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Bromofarina* ist bromsalzhaltiges Mehl zum Selbstbacken der als Bromopan (S. 62) bezeichneten bromhaltigen Brote. Bezugsquelle für beide Präparate: MAX FRIEDLÄNDER, Straſsapotheke, Berlin C. — *Gelone* und *Tegone* sind Pflasterpräparate, und zwar sind erstere Glycerinleime, während bei letzteren Agar als Medikamententräger dient. — *Glycerinarsensäure u. ihre Salze* (vgl. PAGEL, J. Pharm. Chim. [6] **13**. 449; C. **1901**. I. 1383). — Die Bezeichnung *Koseksym* (s. vorst. Ref.) findet ihre Erklärung in dem Namen des Inhabers der Malzfabrik Küstrin — KOSCKY. — *Lecithol* ist ein dem Dynamogen ähnliches, glycerinphosphorsäurehaltiges Präparat der Apotheke in Schneidemühl. — *Morrhual* ist eine 0,05% Jod in Form von Jodipin, sowie Calcium- und Natriumhypophosphit enthaltende, haltbare Leberthranemulsion, welche von Dr. R. BRÜGGEMANN, Beverungen i/W., in den Handel gebracht wird. — *Moussette's Pillen* der Firma F. COMAR & FILS & Co. in Paris enthalten pro dosi 0,0002 g Akonitin und 0,05 g Chinaextrakt. — *Trichlorbutylalkohol* (vgl. GUÉDRAS, S. 176). — *Atoxyl* nennen die Vereinigten chemischen Werke, A.-G., Charlottenburg, ein neues, fast ungiftiges Arsenpräparat; nähere Mitteilungen über dasselbe fehlen noch zur Zeit. — *Brom- u. Jodserum* lassen sich nach BUVAT in Form von Injektionen bei Geisteskrankheiten verschiedener Art mit Erfolg anwenden. *Serum bromatum* ist eine Lsg. von 6 g NaBr und 1,5 g NaCl in 1000 g W., *Serum jodatum* eine solche von 6 g NaCl, 2 g KJ und 2 g Na_2SO_4 in der gleichen Menge W. — *Thermarthrin* ist eine Spezialität der Oberen Apotheke in Kitzingen gegen Gicht etc. und besteht aus einer Thermarthrinbinde, welche die wirksamen Stoffe der bekannten Gichtbäder in konz. Form unter Zusatz von 10% Lithiumcitrat enthält, aus Thermarthrinpastillen, bereitet aus 5 Tln. Lithiumcitrat, 10 Tln. Natriumbicarbonat u. 20 Tln. Natriumphosphat u. aus einem Thermarthrinfluid, einem Gemisch aus gleichen Teilen Senf-, Ameisen-, Campherspiritus u. Ä.

Aus dem Jahresbericht von E. Merck, Darmstadt: *Acidum glycomicum*, d-Glykonsäure, $CH \cdot CH_2(CHOH)_4 \cdot COOH$, hat durch die Studien von L. Schwarz Wichtigkeit für die praktische Medizin erhalten, da sie bei Coma diabeticum geradezu lebensrettend zu wirken scheint. — *Acidum oleïnicum purissimum*, $C_{17}H_{33}COOH$, frei von Linolsäure, bildet oberhalb 14° eine wasserhelle, ölige, in A. l. Fl. u. soll an Stelle von Olivenöl als Mittel gegen Gallensteinkolik angewendet werden. — *Apiolum crystallisatum* kann nach J. Roussel bei Amenorrhoe auch subkutan angewendet werden. — *Calcium jodicum*, $Ca(JO_3)_2 \cdot 6H_2O$, weifses, in 400 Tln. W. l. Krystallpulver, wird von W. Mackie als Jodoformersatzmittel u. als gastrointestinales Antiseptikum empfohlen. — *Gallianin* ist eine Fl., die 5 Vol. Ozon in 1 Vol. eines unschädlichen Vehikels gel. enthält und von Pichard & Cotty in die Veterinärheilkunde eingeführt wurde. — *Glykosal* ist der Monosalicylsäureglycerinester (vergl. Täuber, DRP. 126311; C. **1901**. II. 1186; vergl. auch S. 62). — *Proteïnum pyocyaneum Honl* ist ein vollkommen unschädliches Extrakt aus Kulturen des Bacillus pyocyaneus, das nach dem Buchner'schen Verf. mittels Kalilauge gewonnen wird. Grünlich gelbe, schwach alkal. reagierende, lindenblütenartig riechende Fl., die von Honl & Bukovsky bei Ulcera cruris mit grofsem Erfolg in Form von Umschlägen angewendet worden ist. — *Thebainum hydrochloricum* wird von A. Velics bei schweren Fällen von Neurasthenie empfohlen. — *Tinctura Blattarum orientalium* wird aus der zur Ordnung der Orthoptera gehörenden Periplaneta orientalis, auch schwarze Tarakane, Schabe, genannt, bereitet. — *Tinctura Lamii albi*, aus den Blüten von Lamium album, soll bei bestimmten Fällen der Metrorrhagie wirksam sein. (Pharm. Ztg. **47**. 158—59. 170. 26/2. 1/3.) Düsterbehn.

Agrikulturchemie.

A. **Dojarenko**, *Der Stickstoff des Humus*. Aus 7 Böden (russischen Schwarzerden) wurden die Humussäuren teils durch Behandlung mit 10%ig. Sodalsg., teils mit NH_3-Lsg. ausgezogen und in ihnen (auf Trockensubstanz bezogen) Gesamt-N, Ammoniak-N u. N der Amide u. der Amidosäuren bestimmt. Um bei Bestimmung des Amid-N nach Sachsse die S. auf frisch gefällte Substanz wirken zu lassen, wurde die trockene Huminsäure in verd. Soda gelöst, durch Zutropfen von HCl in feinen Flocken abgeschieden und erst dann mit HCl gekocht. In einer gleich behandelten frischen Fällung, jedoch ohne Kochen mit HCl, wurde der Ammoniak-N direkt bestimmt. Die Ermittelung des Amidosäuren-N erfolgte nach Boemer (Behandeln mit salpetriger S. und Auffangen des gebildeten N) in dem vom Amid-N befreiten, eingedampften und nach dem Neutralisieren mit S. in einen passenden Kolben übergeführten Rest.

Der durchgängig niedrige Gehalt der Huminsäuren an Amid-N schwankte von 0,22—0,48%, der Gehalt an Amidosäuren-N war erheblich gröfser (1,01—2,34%). An Ammoniak-N waren in allen Fällen nur Spuren vorhanden, an Gesamt-N 2,64 bis 4,58%.

Das Zerfallen des Huminstickstoffs in diese verschiedenen, bestimmbaren Teile gestattet die Behauptung, dafs er sehr vielen verschiedenen Verbb. angehört, die sich zu den äufseren Einflüssen und zu dem Nährwert für die Pflanzen verschieden verhalten. Das ständige Vorkommen von Amiden und Amidosäuren, wenn auch in veränderlichen Mengen, weist auf eine gewisse Gleichmäfsigkeit der Zersetzungsprozesse des Humus hin, u. die Schwankungen deuten nur das Stadium an, in dem die sich beständig ändernde Substanz fixiert ist. Der Humus mufs demnach als eine veränderliche Gröfse aufgefafst werden, dessen Unters. auf quantitativem Wege zu keinen Resultaten führen konnte. Die Erforschung der Humusstoffe wird vielmehr nur durch

das Studium der Prozesse, die die Veränderungen dieser Stoffe bewirken, und durch die Bestimmung der verschiedenen Prodd. dieser Veränderungen, bei denen biologische und physiologische Vorgänge eine weit gröfsere Rolle als chemische u. physikalische spielen, erfolgen müssen. Bei dieser Anschauung ist es verständlich, dafs der Gehalt der Huminsäuren an Amidosäuren-N, der einen sehr bedeutenden Teil des Gesamt-N (22—70%) ausmacht, ein soviel höherer ist als der an Amid-N, da die Amidosäuren viel widerstandsfähigere Verbb. sind, nach erfolgter B. an der weiteren Zers. weit weniger Anteil nehmen und sich infolgedessen viel mehr ansammeln. Vf. deutet schliefslich die Richtung an, in der sich seine weiteren Forschungen bewegen werden. (Landw. Vers.-Stat. **56**. 311—20. 18/2.) MACH.

C. C. Moore, *Eine Studie über die verwertbaren mineralischen Pflanzennährstoffe im Boden.* Vf. hat eine gröfsere Anzahl von Bodenproben eingehend nach verschiedenen Richtungen hin untersucht; besonders auf ihren Gehalt an mineralischen Bestandteilen, die in HCl wechselnder Konzentration l. sind. Die gleichen Bodenproben wurden zu Topfkulturen benutzt, in denen Hafer, bezw. Bohnen mehrere Jahre hintereinander gepflanzt wurden. Die Gröfse der Erträgnisse u. die Mengen der von der Pflanze aus dem Boden aufgenommenen mineralischen Bestandteile werden in Beziehung gebracht zu den durch Digestion mit HCl extrahierbaren Mengen. Nächstdem werden vergleichende Unterss. angestellt über die Löslichkeit von P_2O_5 u. K_2O in HCl verschiedener Konzentration, in Ammoniumcitrat und in Citronensäure, über den Einfluſs der Pflanzenwurzeln auf den Boden etc. Die in zahlreichen Tabellen niedergelegten Resultate lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben und muſs deshalb auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 79—115. Januar 1902. [28/11. 1901.] Bureau of Chemistry. U. S. Department of Agriculture.) ALEXANDER.

P. Wagner, *Nährstoffgehalt der Mistjauche.* Die Unters. von 51 aus offenen Gruben stammenden Jaucheproben ergab einen Durchschnittsgehalt von 22 kg N (8—61) und 46 kg K_2O (16—108) in 100 hl, während MENTZEL und LENGERKE's Kalender nur 5—12 kg N und 20—50 kg K_2O angiebt. Die groſsen Schwankungen erlären sich durch den wechselnden Gehalt des Futters u. die verschiedene Behandlung der Jauche. Der relative Wert berechnet sich zu 11,5—78,5 Mark. Der thatsächliche Wert ist jedoch viel geringer, da bei der Berechnung das Ausfahren und Ausspritzen, sowie die N-Verluste nicht berücksichtigt sind. Unter ungünstigen Verhältnissen kann daher die Jauchedüngung unrentabel werden. (Hess. Landw. Zeitschr. **1901**. 842; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 80—81. Ref. MÜHLE.) MACH.

P. Wagner, *Stickstoffdüngung der Weinberge.* Vf. berichtet vorläufig über einige Düngungsverss. mit Chilesalpeter u. schwefelsaurem Ammoniak zu Reben. Danach vermindert Stickstoffhunger weit mehr den Traubenertrag, als er die Entw. des Holzes und der Blätter beeinträchtigt. Ein nur mit Stallmist gedüngter Weinberg ist meistens N-hungrig, eine K_2O- und P_2O_5-Düngung wirkt dann nur bei gleichzeitiger reichlicher Stickstoffgabe, denn der Stallmist führt dem Boden nicht, wie man früher annahm, groſse Mengen schnellwirkender N-Verbb. zu. Starke N-Düngung ist jedoch nicht immer vorteilhaft; ein Übermafs benachteiligt die Qualität der Trauben, Reife des Holzes und Ertrag. Demnach wird man Qualitätslagen und solche, auf denen Massenproduktion erzielt werden soll, verschieden behandeln müssen. Vf. giebt für Verhältnisse, unter denen hohe Traubenerträge erzielt werden sollen, die als normal anzusehende N-Düngung an, je nachdem daneben Stallmist oder nur künstliche Düngemittel verwendet werden sollen. (Hess. Landw. Zeitschr. **1901**. 382; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **31**. 87—88. Ref. MÜHLE.) MACH.

Theodor v. Weinzierl, *Alpine Futterbauversuche.* Vf. berichtet über seine

1890—1901 im alpinen Versuchsgarten auf der Sandlingalpe durchgeführten Arbeiten, deren Zweck und Aufgaben, wie bereits in früheren Veröffentlichungen Vf.'s erörtert wurde, in erster Linie die Förderung des Alpenfutterbaues bildete. Die Einzelheiten des gesammelten aufserordentlich reichen Beobachtungsmaterials können hier nur angedeutet werden. Die Behandlung u. Pflege der Kulturen, die mit Ebenenpflanzen, akklimatisierten Unkräutern und mit alpinen und montanen Pflanzen ausgeführten Einzelkulturen, die hierbei gemachten Beobachtungen, die Kulturen mit Futterkräutermischungen, ihre Erträge, die botanische und chemische Analyse der gewonnenen Heuarten und schliefslich die meteorologischen Beobachtungen und die Versa. über den Einfluſs der klimatischen Vegetationsfaktoren, speziell der Insolation und der Lichtintensität, auf die Eigenschaften der Pflanzen werden an der Hand des tabellarisch wiedergegebenen Materials und zahlreicher graphischer Darstellungen eingehend erörtert. In einem Anhang wird über einige erfolglos ausgefallene Impfversa. mit Nitragin und Impferde zu Esparsette und Rotklee, sowie über die n. Knöllchenbildung bei Lupinus perennis berichtet, die auffallender Weise eintrat, obwohl keine näheren Verwandten dieser Pflanze in der Flora der Alpe vorkommen u. dort auch niemals angebaut worden sind.

Die Hauptergebnisse der Versa. sind die folgenden: 1. Gewisse Futterpflanzen u. Unkrautgräser der Ebene zeigen unter Einw. des Alpenklimas Abänderungen, die das Gedeihen auf der Alpe ermöglichen und ihren Wert erhöhen, so daſs eine Anzahl von neuen Kulturpflanzen, speziell für den Alpenfutterbau, gewonnen wurde. — 2. Die Samenkultur der meisten Alpenfutterpflanzen ist an das Alpenklima gebunden, gewisse Spezies können jedoch auch in tieferen Lagen (800 m Meereshöhe) mit feuchtem Gebirgsklima kultiviert werden. — 3. Vf. bezeichnet eine Reihe von Alpenfutterpflanzen, die an das Alpenklima gebunden sind, und deren Samenkultur auf dem Alpboden rentabel und empfehlenswert ist. — 4. Die Anlage künstlicher Alpwiesen durch Aussaat ist nicht nur möglich, sondern zur Hebung der Alpenwirtschaft sehr geeignet. — 5. Hierfür können auch eine Anzahl Futterpflanzen der Ebene, die Vf. aufführt, mit Erfolg verwendet werden. — 6. Die Alpweiden können aufser durch richtige Düngung u. Pflege durch Ansaat von geeigneten Futterpflanzenmischungen sowohl an Blöſsen und Reutungsstellen wie auch in die vorhandene Rasennarbe verbessert werden. — 7. Die Wiederberasung von Rutschflächen im Alpgebiet und die Verbesserung steriler, steiler Berglehnen kann nach der vom Vf. angegebenen Bearbeitungsmethode durch Ansaat von geeigneten Grasmischungen ermöglicht werden.

Vf. erörtert schliefslich die bisher unternommenen u. die anzustrebenden Maſsnahmen zur Verbesserung des praktischen Futterbaues auf der Alpe. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 5. 49—330. 25/2. Wien. Landw. Botan. Vers.-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

Causse, *Eine für reine Wässer charakteristische Reaktion.* Seinen früheren Reagensien zur Charakterisierung verdorbenen W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 1220; C. 1901. I. 218) fügt Vf. als drittes das Krystallviolett, d. i. p-Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol, hinzu. Giebt man zu einem reinen W. eine schwefelsaure, farblos gemachte Lsg. des Krystallvioletts, so kommt die ursprüngliche Farbe wieder, und zwar noch intensiver, wenn man erst auf 35—40° erwärmtes, dann abgekühltes W. verwendet. Ist das W. aber mit animalischen Abfallstoffen verunreinigt, so kehrt die Farbe nicht zurück, weder in der Kälte, noch in der Wärme.

Zur Herst. des Reagenzes löst man 0,25 g Krystallviolett in 250 ccm eines mit SO_2 gesättigten W. In einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel versetzt man 100 ccm W. mit 1,5 ccm dieses Reagenzes. Reines W. färbt sich von obenher all-

mählich violett. Nach Erwärmen auf 35—40° und Abkühlen wird die Rk. des W. gegen das Reagens etwa zehnmal intensiver. Verunreinigtes W. giebt diese Rk. nicht. Oxydiert man es aber mit H_2O_2, so tritt die Rk. nunmehr auch ein.

Dieses neue Reagens ergänzt also sehr gut die früheren Reagenzien, das p-Diazobenzolsulfonat u. Fuchsin. Die Violettrk. bleibt aus, wenn die beiden anderen Rkk. eintreten, u. umgekehrt. (Rev. intern. falsific. **15**. 16—17. Januar-Februar.) Woy.

W. G. Lindlay, *Kolorimetrische Methode zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen.* Wird salzsaures p-Phenylendimethyldiamin durch Eisenchlorid bei Ggw. von H_2S oxydiert, so entsteht Methylenblau. Ist Diamin im Überschufs, und genügend Ferrichlorid vorhanden, so ist die Färbung proportional dem Gehalte an H_2S. Man bringt 0,1 ccm einer 2%igen Diaminlsg. und 0,05 ccm (1 Tropfen) einer 10%igen Ferrichloridlsg. in ein Nessler'sches Rohr u. setzt 1,5 ccm verd. Schwefelsäure zu. Zur Prüfung stellt man sich eine Schwefelnatriumlsg. her, 3,75 g Na_2S, 9 H_2O im Liter, und verd. mit 9 Tln. W. jedes ccm = 0,00005 g Schwefel. Zur Ausführung der Probe behandelt man 5 g Eisen mit Salzsäure, fängt den H_2S in Ätznatron auf, verd. auf 250 ccm, nimmt 5 ccm hiervon u. versetzt diese in einem 50 ccm fassenden Nessler'schen Rohre mit 1,5 ccm verd. Schwefelsäure, 0,1 ccm Diamin u. 0,05 ccm Eisenchlorid. Nach 30 Sekunden wird die Färbung mit den Vergleichslsgg. mit 0,1, 0,2, 0,3 ccm der Schwefelnatriumlsg. zusammengestellt. Jene 5 ccm Lsg. entsprechen 0,1 g Roheisen. Die mitgeteilten Resultate stimmen bei verschiedenen Eisensorten sehr gut mit den Methoden überein, welche ebenfalls auf Entw. von H_2S beruhen. Statt der wenig haltbaren Natriumsulfidlsg. kann man sich auch Methylenblaulsgg. bestimmter Nüancen herstellen. In analoger Weise entsteht mit p-Phenylendiamin Lauth's Violett, welches gleichfalls kolorimetrisch benutzt werden kann. (School of Mines **23**. 24 durch Stahl u. Eisen **22**. 211. 15/2.) Woy.

Bertram Blount, *Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl durch direkte Verbrennung.* Vf. knüpft an seine Mitteilungen The Analyst **25**. 141; C. **1900**. II. 287 und The Analyst **21**. 57; C. **96**. I. 869 an. Die direkte Verbrennung ist ihm nunmehr in sehr befriedigender Weise gelungen. 5 g Stahlspäne wurden in einem geräumigen Porzellanschiffchen mit 15—20 g frisch geschm. Bleichromat gemischt. Das Schiffchen wird in eine Wanne aus Platinblech eingesetzt u. diese in ein Porzellanrohr eingeschoben. Zur Erzeugung der nötigen Hitze, welche über dem F. des Kupfers liegt, dient eine Benzolingebläselampe. Die erhaltenen Resultate weichen von denen nach der gewöhnlichen Methode erst in der dritten Dezimale ab. Möglicherweise läfst sich die nötige Hitze in bequemerer Weise durch Elektrizität erzeugen. Unbequem ist dagegen immer noch die Brüchigkeit des Porzellanrohres, sowie der Umstand, dafs das Porzellan bei der in Betracht kommenden Hitze schon erweicht, daher das Schiffchen am Platinblech und dieses am Rohr festbacken. (The Analyst **27**. 1—7. Jan. 1902. [6/11. 1901.*].) Woy.

Alexander Sabeck, *Beiträge zur Kenntnis der rationellen Analyse der Thone.* Nach einem Überblick über den Werdegang der rationellen Thonanalyse, ihrer theoretischen Grundlage u. praktischen Wichtigkeit stellt Vf. die verschiedenen Arbeitsweisen nach Post, Seeger, Hecht und Bischof zusammen. Die Ergebnisse der rationellen Methode sind bisher unbefriedigend u. unsicher. Selbst von Spezialisten dieser Analyse werden Fehler von 1—4% als gewöhnlich angesehen. Auf Veranlassung von O. N. Witt hat Vf. die Feststellung der Fehlerquellen u. die Prüfung der Genauigkeit der rationellen Thonanalyse bearbeitet.

Man behandelt 5 g Thon in einer Porzellanschale unter Bedeckung durch ein Uhrglas mit 100 ccm W. u. 50 ccm Schwefelsäure. Die Gasflamme ist so zu stellen, dafs sie nicht zu dicht an die Schale herankommt, vielmehr nur die h. Verbrennungs-

gase die Schale umspülen. Bei einer derartigen Behandlung beginnt die Schwefelsäure nach 4—4½ Stdn. abzurauchen, worauf die Flamme abgedreht u. nicht weiter abgeraucht wird, weil sonst der Feldspat durch die konz. S. aufgeschlossen werden würde. Die angegebene Konzentration der Schwefelsäure hat sich als die günstigste erwiesen.

Die mit W. verd. Fl. wird in ein 2 l fassendes Becherglas gegossen, ohne darauf zu achten, ob ein Teil des festen Rückstandes mit abgegossen wird. Der Rückstand wird mit 10 ccm 33%iger NaOH 5 Minuten gekocht, wieder in das Becherglas dekantiert, dann mit 5 ccm konz. HCl ebenso behandelt und dies Verf. abwechselnd mehrfach wiederholt. Geschieht das Hineingiefsen der h. alkal. Fl. in das Becherglas vorsichtig, so bildet sich in den oberen Schichten der Fl. ein Nd. von Aluminiumhydroxyd, der sich nur teilweise wieder löst und beim Absetzen alle feineren schwebenden Partikelchen mitreifst. Der ungel. Rückstand wird schliefslich mit verd. HCl auf ein Filter gebracht. Die klare Dekantationsfl. des Glases wird vorsichtig dekantiert und die im Glase verbleibende 50—100 ccm Fl. in der Schale der oben beschriebenen Behandlung mit NaOH und HCl unterworfen, die sauren und alkal. Waschwässer diesmal aber getrennt aufgefangen, damit man sich von der Abwesenheit mit fortgeschwemmter fester Partikeln überzeugen kann. Bei gröberen Bestimmungen kann man das wiederholte Behandeln mit NaOH u. HCl unterlassen. Der Rest wird auf dasselbe Filter gebracht, letztere in einem Platintiegel verascht und der Rückstand gewogen. Quarz u. Feldspat wurden nach Seeger getrennt. Organische Substanzen in der Probe wurden dadurch entfernt, dafs man zur kochenden Schwefelsäure 15 ccm Salpetersäure zusetzt. Diese Art der Oxydation empfiehlt sich mehr als die durch Kaliumchloratzusatz. Die mineralischen Beimengungen des Thons werden kaum merklich durch die Behandlung mit Salpetersäure angegriffen. Die Durchschnittsprobe des Thons ist entgegen der Angabe Seeger's durch Zerreiben in einem Mörser möglichst gleichmäfsig zu machen.

Vf. prüft sodann, wie sich Sand-, Feldspat- u. Glimmerteilchen in verschiedenen Graden der Zerkleinerung bei den Operationen der rationellen Analyse verhalten. Durch Verss. und Rechnungen wird erwiesen, dafs bei der vom Vf. vorgeschriebenen Behandlung des Rückstandes mit 2% NaOH die Fehler durch Angreifbarkeit der feineren Quarzteile praktisch kaum merklich sind. Um wissenschaftlich genaue Resultate zu erhalten, wird man aber nach Lunge u. Willberg mit Sodalsg. statt mit Lauge zu kochen haben. Die Verss. mit Feldspat wurden an einem Orthoklas und einem Albit vorgenommen. Die Feldspate sind zwar durch die Behandlung mit Schwefelsäure, Salzsäure u. NaOH angreifbar. Aber selbst bei Annahme eines doch sehr hoch gegriffenen Gehaltes von 10% Feldspat im Thon wird der Fehler auch im ungünstigsten Falle 0,2% nicht übersteigen. Die Angreifbarkeit des Glimmers ist sehr grofs und geht fast bis zur völligen Lsg. Bei weifsen Thonen kommt aber Glimmer nur höchst selten als zufällige Beimengung vor. Für die gelb bis rot brennenden Thone, deren ständiger Begleiter er ist, kann die rationelle Analyse auch aus rein theoretischen Gründen nicht ausgeführt werden.

Die Mitteilung von Koerner (Inaug.-Diss. 1899. Erlangen), dafs bei 5 Min. langer Digestion des Aufschliefsungsrückstandes eines Thons mit ½% Flufssäure auf dem Wasserbade die Quarzkieselsäure nicht angegriffen, dagegen die amorphe verbindungsfähige Kieselsäure gelöst wird, hat sich durchaus bestätigt. Vf. fafst seine Resultate dahin zusammen, dafs man bei der rationellen Analyse ebenso genaue Resultate erhalten kann, wie bei der Gewichtsanalyse. (Chem. Ind. **25**. 90—99. 15/2. Technolog. Lab. der Kgl. techn. Hochschule. Charlottenburg.) Woy.

Paul Keppich, *Die elektrolytische Abscheidung des Zinns aus Weifsblechabfällen.* Das elektrolytische Verf. bietet gegenüber dem Säureverf. ganz aufserordentliche Vor-

teile. Die Elektrolyse wird in mehreren, hintereinander geschalteten Eisen- oder Cementreservoiren von etwa 3 m Länge, 1,20 m Breite u. Tiefe vorgenommen. Als Elektrolyt dient eine 12%ige NaOH, die konstant auf 60—70° erhalten wird. Die als Anoden dienenden Körbe werden mit den Weifsblechabfällen beschickt, in die w. Natronlauge versenkt und an die Kupferleitungen festgeschraubt. Je nach Qualität des Rohmaterials ist die Entzinnung in 2—4 Stdn., mitunter auch nach längerer Zeit, beendet. Das Zinn wird in Schwammform an den Kathoden niedergeschlagen. Es enthält bis 1,6% Blei, daher dürfte das Blei in Form von bleisaurem Natrium an der Anode in Lsg. gehen und an der Kathode reduziert werden. Mit einer Dynamomaschine, die 10 Volt u. 800 Ampère liefert, ist man bei entsprechender Anordnung der Bäder u. bei regelmäfsiger Arbeit leicht im stande, 10000—12000 kg Weifsblech in 6 Arbeitstagen zu entzinnen. (Österr. Chemiker-Ztg. **5**. 73—74. 15/2. Wien.) Woy.

C. Bedall, *Zur Prüfung des Leberthrans.* Vf. beobachtete, als er bei einem im Jahre 1901 aus zuverlässigster Quelle bezogenen, sog. Meyer'schen Leberthran die Kremel'sche Rk. — 15 Tropfen Leberthran sollen sich beim Schütteln mit 3 Tropfen rauchender HNO_3 erst feurig rosa, dann citronengelb färben — anstellte, dafs sich der Leberthran dabei deutlich u. dauernd braun färbte. Da diese Braunfärbung auf eine Verfälschung mit Sejfischthran oder japanischem Thran hindeutet, andererseits aber die Bezugsquelle dieses Thrans völlig unverdächtig ist, und eine frische Leberthransendung die vom D. A. B. IV. geforderte Farbenrk. thatsächlich gab, so wäre es möglich, dafs die Kremel'sche Rk. vielleicht nur bei frischem Thran zutrifft, und länger aufbewahrte Thrane die Rkk. eines Sejfischthrans geben. (Pharm. Centr.-H. **43**. 118. 27/2.) Düsterbehn.

A. Cutolo, *Nachweis künstlicher Farbstoffe in faulenden Nahrungsmitteln.* Vf. hat hierüber systematische Verss. angestellt. In alkoh. Lsgg. halten sich die Farbstoffe recht gut. Die Eiweifsfäule dagegen kann kein Farbstoff aushalten. Die Haltbarkeit steigt in folgender Skala: 1. Fuchsin und Sulfofuchsin. — 2. Jodgrün, Brillantgrün, Malachitgrün. — 3. Methylenblau. — 4. Naphtolgelb S. — 5. Vinulin, Bordeauxrot, Martiusgelb. Fuchsin ist nach etwa einem Monat, die letzten Glieder erst nach 6 Monaten zersetzt. Auch Salicylsäure zers. sich rasch, während Saccharin von grofser Haltbarkeit ist. In diesen beiden Fällen dienten Tomaten als Versuchsmasse. (Rev. intern. falsific. **15**. 17—19. Januar-Februar. Städtisches Lab. von Neapel.) Woy.

H. Causse, *Nachweis von Fettsäuren in verdorbenen Wässern.* Vf. legt dar, dafs in verdorbenen Wässern häufig Fettsäuren gel. enthalten sind. Die SS. wurden durch Überführen in die unl. Ba-Salze isoliert, aus diesen durch Destillation mit verd. H_2SO_4 im Vakuum oder durch Umwandeln der Ba-Salze in die Na-Salze, Ansäuern und Extraktion mit Chlf. gewonnen. Der Gehalt der Wässer an Fettsäuren ist sehr veränderlich. Die Rhône enthielt im Winter 0,06 mg, im Sommer bei niederem Wasserstande 0,1 mg und im Frühjahr 0,01—0,02 mg per Liter. Die Ggw. der Fettsäuren in den Wässern ist an sich nicht gesundheitsschädlich, sie ist aber ein Zeichen dafür, dafs das W. mehr oder weniger verdorben ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 481—83. [24/2.*].) Hesse.

R. O. Herzog, *Über den Nachweis von Lysin und Ornithin.* Phenylisocyanat liefert mit Lysin und Ornithin Additionsprodd., die durch Behandlung mit starker HCl in die entsprechenden, gut krystallisierenden Phenylhydantoine übergehen, welch letztere zum Nachweise der genannten Basen wohl geeignet sind.

Verbindung, $C_{20}H_{22}O_2N_4 = \begin{matrix} CH_2 & (CH_2)_3 & CH & CO \\ | & & | & | \\ NH\cdot CO\cdot NH(C_6H_5) & & NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5) & \end{matrix}$. Man schüt-

telt eine mit Alkali versetzte wss. Lysinlsg. mit Phenylcyanat, fällt nach 4—5 Stdn. das gebildete Additionsprod. durch HCl aus u. dampft dasselbe in kleinen Portionen mit je 10 ccm 25%iger HCl-Lsg. auf dem Wasserbade ein. Aus einem Gemisch von 7 Tln. A. und 1 Tl. Aceton umkrystallisiert, stellt das Prod. einen schwammigen Krystallfilz dar; F. 183—184°.

Verbindung, $C_{19}H_{20}O_3N_4$ = $\begin{matrix} CH_2 & (CH_2)_3 & CH & CO \\ | & & | & | \\ NH\cdot CO\cdot NH(C_6H_5) & & NH\cdot CO\cdot N & (C_6H_5) \end{matrix}$. Aus Ornithin und Phenylcyanat auf die gleiche Weise, wie die vorstehende Verb., erhalten. Krystallfilz; F. 191—192°. — Zur *Darstellung des Ornithins aus dem Arginin* empfiehlt es sich, die Zersetzungsflüssigkeit (nach Beseitigung des Baryts) durch $AgSO_4$ + $Ba(OH)_2$ vom unveränderten Arginin (u. unbekannten Spaltungsprodd.?) zu befreien. Das mittels H_2S entsilberte Filtrat enthält nach Entfernung der H_2SO_4 durch Baryt und des überschüssigen Baryts durch CO_2 nunmehr das Ornithin als Carbonat. (Ztschr. physiol. Ch. **34**. 525—27. 25/2. [9/1.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) BURIAN.

E. Merck, *Zur Opiumuntersuchung*. In der Abhandlung wird an der Hand von Beispielen gezeigt, in welchem Stadium die Opiumanalyse und speziell die Morphinbestimmung sich gegenwärtig befindet. Es werden ferner die Vorzüge und Nachteile dieser Bestimmung nach der Vorschrift des neuen Arzneibuchs IV. erörtert und einige Verbesserungen vorgeschlagen. Ein Verf. zur Bestimmung von Morphin im Opium, welches genaue Resultate zu geben geeignet erschien, ist von REICHARD (Chem.-Ztg. **25**. 816; C. **1901**. II. 957) aufgefunden. Die eingehende Nachprüfung desselben hat jedoch ergeben, daſs auch diese Methode keine genügend befriedigenden Zahlen giebt, um die bisher üblichen Methoden ersetzen zu können.

Präparate. Über die im Laufe des verflossenen Jahres veröffentlichten Arbeiten, welche hauptsächlich die medizinische Anwendung zahlreicher alter u. neuer Arzneimittel zum Gegenstand haben, hat Vf. in üblicher Weise referiert. Im „Centralblatt" ist hierüber im allgemeinen a. a. O. schon berichtet worden. — *Cinchonamin*, $C_{19}H_{24}ON_2$, Alkaloid aus der falschen Cuprearinde (Remijia Purdieana), farblose, in A., Chlf. ll. Krystalle vom F. 184—185°, zeigt nach ELLRAM keine therapeutischen Wirkungen, welche es als Chininersatz empfehlenswert erscheinen lieſsen. — *Euguform* ist acetyliertes Methylenguajakol (durch Einw. von Formaldehyd auf Guajakol und nachfolgende Acetylierung entstanden), weiſses, fast geruchloses Pulver, unl. in W., geeignet als Ersatz für Orthoform bei Wundbehandlung. — *Hämatoxylinphosphorwolframsäure* wird von MALORY zur Färbung von Neurogliafasern empfohlen. — *Ibit*, $C_6H_3(OH)_2COOH\cdot OCO\cdot C_6H_2(OH)O_2BiJ$ (vgl. Pharm. Ztg. **45**. 116; C. **1900**. I. 619). — *Jequiritol* und *Jequiritolserum* sind zwei von RÖMER in die Augenheilkunde eingeführte Abrinpräparate, die aus den Samen von Abrus precatorius von der Firma dargestellt werden. — *Jodokol* ist eine Mischung von Jod und Guajakol; Mittel gegen Lungentuberkulose nach CATTANI. — *Natrium citricum neutrale*, $2Na_3C_6H_5O_7 + 11H_2O$, soll nach DALCHÉ u. CARTERET den Stoffwechsel günstiger wie Natriumbicarbonat beeinflussen. — *Rheumatin* (S. 221) ist *salicylsaures Salicylchinin*, $C_6H_4OHCOO\cdot C_{20}H_{22}N_2O\cdot C_6H_4OHCOOH$, weiſse, geschmacklose Nadeln, F. 179°, wl. in W. (Jahresbericht **1901** von E. MERCK, Darmstadt.) v. SODEN.

A. Demichel, *Über die Dichte des Zuckers in wässeriger Lösung*. Vf. wendet sich gegen die Zuckertabelle der deutschen Normalaichungskommission. Obwohl 6 Dezimalstellen gegeben werden, ist nur die vierte Stelle noch sicher, mit welcher Abkürzung sie auch von WINDISCH publiziert worden sind. Durch Ausdehnung der Rechnung ist die Kommission für reinen flüssig gedachten Zucker zum Werte 1,556 25 gekommen. Dieser Wert ist unrichtig, vielmehr wechselt die D. des flüssig gedachten Zuckers ganz mit der Konzentration der Zuckerlsg. von 1,59—1,64. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 49—52. 15/2.) WOY.

R. Lépine und **Boulud**, *Über die Bestimmung der Zucker im Blute.* (Vgl. die 1. Mitteilung der Vff. C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 138; C. **1901**. II. 492.) Vff. führten in Extrakten aus Hundeblut neben einander Polarisations- und Reduktionsbestimmungen aus, und zwar: 1. direkt, 2. nach drei Minuten langem Kochen mit verd. HCl, 3. nach Vergärung mit Bierhefe, und 4. nach Einw. von Invertin. Die Blutextrakte zeigten nach dem Erhitzen mit HCl gröfseres Reduktionsvermögen, als direkt; ferner war auch noch nach der vollständigen Vergärung eine reduzierende (resp. linksdrehende) Substanz vorhanden. Diese Thatsachen sprechen für die *Anwesenheit einer gepaarten Glucuronsäure im Blute.* Durch einstündiges Verweilen bei 38° C. (Glucolyse!) wird zwar der direkt reduzierende Zucker zerstört, die gepaarte Glucuronsäure aber bleibt erhalten. Bei Hunden, denen das Pankreas exstirpiert worden war, fand sich in den Blutextrakten ein gärungsfähiger rechtsdrehender, aber nicht reduzierender Zucker; nach der Einwirkung von Invertin zeigten die Extrakte Reduktion u. Linksdrehung; also dürfte *Saccharose* vorgelegen haben. — Vff. weisen darauf, dafs man nur bei Ausführung sowohl der polaristrobometrischen als der Reduktionsbestimmung in allen vier oben beschriebenen verschiedenen Modifikationen ein richtiges Urteil über die Zucker des Blutes gewinnt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 398—400. [17/2.*].) BURIAN.

R. Ritter, *Über die Methoden, die zur Abscheidung der Cholesterine aus den Fetten und zu ihrer quantitativen Bestimmung verwendbar sind.* An dem sitosterinhaltigen Fett von Ölkonsistenz, welches durch Extraktion von Weizenkeimlingen mit Ä. erhalten wird, hat Vf. die verschiedenen zur Abscheidung und Bestimmung der Cholesterine empfohlenen Verff. geprüft. Keines derselben erwies sich als ganz einwandfrei. In quantitativer Hinsicht am besten ist die Methode von BÖMER (Z. Unters.- Nahr. u. Genufsm. **1**. 21; C. **98**. I. 466), bei welcher indessen das Arbeiten mit den grofsen Äthermengen, die vorgeschrieben sind, als Unbequemlichkeit empfunden wird; das Verfahren von VIRCHOW (Z. Unters. Nahr.- u. Genufsm. **2**. 559; C. **99**. II. 395) liefert mit Glycerin verunreinigte Produkte, die Methode von KREIS und WOLF (Chem.-Ztg. **22**. 805; C. **98**. II. 903) giebt nur ein Drittel, jene von KREIS und RUDIN (Chem.-Ztg. **23**. 986; C. **1900**. I. 67) nur die Hälfte der mittels des BÖMER'schen Verfahrens erhältlichen Cholesterinausbeute. An dem Verfahren von OBERMÜLLER ist die Verseifungsmethode (Zusatz von Natriumalkoholat zu dem in Äther gelösten Fette) entschieden als Vorzug zu bezeichnen; es liefert aber gleichfalls Prodd., die Glycerin und bei flüssigen Fetten auch ölsaures Alkali enthalten können.

Vf. empfiehlt deshalb zur Abscheidung und Bestimmung der Cholesterine das folgende Verf., welches sich ihm nach verschiedenen Vorverss. schliefslich als das geeignetste erwies. Man löst 50 g Fett in Ä., fügt warme Natriumalkoholatlsg. (8 g Na in 160 ccm 99%igem A.) hinzu, verjagt den A. und setzt dann 75 g NaCl und so viel W. zu, dafs die M. fast ganz gel. wird. Der NaCl-Zusatz hat den Zweck, die M. für die Extraktion poröser und lockerer zu machen, und befördert überdies die Vollständigkeit der Cholesterinextraktion und die Reinheit des erhaltenen Prod. Die kochsalzhaltige Seifenlsg. wird zur Trockene verdampft und der Rückstand pulverisiert und im SOXHLET-App. 9 Stdn. lang mit Ä. extrahiert. Von dem äth. Auszug wird der Ä. abdestilliert; dann löst man das Residuum in wenig w. A. und gieſst ca. $^3/_4$ l W. zu der alkoh. Lsg. Das ausgefällte Cholesterin wird filtriert, mit W. gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Verf. lieferte bei einem Fette, aus welchem nach BÖMER nur ca. 5,3% Phytosterin erhalten wurde, ungefähr 6,7% Phytosterin. Durch Bestimmung der KÖTTSDORFER'schen Verseifungszahl, resp. der HÜBL'schen Jodzahl kann die Reinheit des Prod. kontrolliert werden. (Ztschr.

physiol. Ch. **34**. 430—60. 25/2. 1902. [19/12. 1901.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechnikums.) BURIAN.

L. Mathieu, *Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.* Vf. benutzt hierzu einen gewöhnlichen SALLERON'schen Destillationsapp. Aus einem Rundkolben von etwa 60 ccm Fassungsraum destilliert er von 10 ccm Wein 6 ccm ab, giebt mit Hilfe des doppelt durchbohrten Stopfens 6 ccm W. zu, destilliert wiederum 6 ccm ab und wiederholt diese Operation noch zweimal, so daſs im ganzen 24 ccm abdestilliert werden. Das Destillat wird titriert u. als Korrektur der zehnte Teil der ermittelten Säuremenge hierzu gerechnet. Die so erhaltenen Werte stimmen, wie Vf. an 19 Weinen zeigt, besser als 0,005 g S. für 100 ccm. Im Rückstand kann man die nichtflüchtige S. bestimmen, unter Abzug des Zehntels des für die flüchtige S. gefundenen Wertes. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 45—48. 15/2. Station oenologique de Bourgogne à Beaune.) WOY.

Maurice Bernard, *Die chemische Untersuchung des Weines.* Eine rasche Unters. des Weines, die, wenn sie auch nicht absolut einwandsfreie Resultate giebt, doch so weit zuverlässig ist, daſs auf Grund derselben ein Wein beanstandet oder nicht beanstandet werden kann, läſst sich wie folgt ausführen. Die Extraktbestimmung muſs nach der amtlichen Methode ausgeführt werden. Die Säurebestimmung wird in 25 ccm Wein mit $^1/_4$ n. Kalilauge unter Benutzung von Azolithminpapier vorgenommen. Den so neutral gemachten Wein dampft man zur Bestimmung des Invertzuckers auf ca. 10 ccm ein, entfärbt ihn mit Tierkohle, filtriert und füllt auf 25 ccm wieder auf. 20 ccm hiervon kocht man dann mit je 20 ccm Kupfersulfatlsg., Seignettesalzlsg. und W. 3 Minuten lang und bestimmt das Cu_2O nach der LEHMANN'schen Methode (Archiv f. Hygiene **30**. 274), indem man es in wenig verd. HNO_3 löst, die HNO_3 durch Harnstoff entfernt, nach dem Erkalten KJ zusetzt und das freigemachte Jod titriert. Der Rohrzucker wird in ähnlicher Weise bestimmt und mit dieser Bestimmung gleichzeitig die Bestimmung der flüchtigen Säuren verbunden. Man dampft 25 ccm Wein nahezu zur Trockne, nimmt den Rückstand wieder in W. auf und titriert mit $^1/_4$ n. KOH wie oben. Der auf diese Weise neutral gemachte Wein wird mit 2 ccm 1%ig. HCl 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und darauf der Zucker wie oben bestimmt. Bei der Bestimmung der Mineralbestandteile wird die Asche einfach einige Male mit W. betupft und nachher leicht geglüht. (Pharm. Ztg. **47**. 140. 19/2.) DÜSTERBEHN.

G. A. Le Roy, *Zur Pfefferuntersuchung.* Vf. benutzt das von ihm Ann. Chim. anal. appl. **4**. 221; C. **99**. II. 454 angegebene Phosphorsäure-Phloroglucinreagens auch dazu, um in einem Pfefferpulver schnell Oliventrester aufzufinden. (Ann. Chim. anal. appl. **7**. 48—49. 15/2.) WOY.

I. Ruhemann, *Eine einfache Methode zur sofortigen quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Urin.* Das Titrieren der Harnsäure mittels Jod ist eine schon 1863 empfohlene Methode, der aber nach HUPPERT (Arch. d. Heilk. **5**. 329) viele Fehlerquellen anhaften. Vf. glaubt, daſs die im Urin befindliche Harnsäure eine andere Affinität zum Jod hat, als die „chemische Harnsäure" und auch die aus dem Harne selbst dargestellte S. Will man den Bindewert der Harnsäure im Urin mit Jod feststellen, so muſs man bei einer Reihe von Urinen eine bestimmte Menge Harn mit Jodlsg. titrieren, von dem Wert die Menge Jod abziehen, welche der von Harnsäure befreite Urin, der Resturin, bindet u. die gewonnene Jodzahl in Beziehung bringen zu der Harnsäuremenge, welche uns die Gewichtsbestimmung derselben liefert. Bestimmungen, welche Vf. nach dieser Richtung hin ausführte, zeigten, daſs 0,01 g Jod 0,0128 g „chemische Harnsäure", dagegen 0,00137—0,003 5g Harnsäure im Urin

bindet, ferner, daſs — wenn auch absolut mehr Jod gebunden wird, je mehr Harnsäure der Harn enthält — doch die Jodmenge, welche von einer bestimmten Harnsäuremenge neutralisiert wird, relativ geringer ist, je konzentrierter der Harn an Harnsäure ist. — Um die Beziehungen der Resultate bei der Jodtitrierung mit der durch die Gewichtsbestimmung ermittelten Harnsäuremenge festzustellen, benutzte Vf. das Salzsäureverf. Wenn es auch angezeigter gewesen wäre, an Stelle des letzteren, andere Bestimmungsverff., z. B. das SALKOWSKI'sche zu verwenden, so gab Vf. der Säuremethode den Vorzug, weil bei ihr nach Abscheidung der Harnsäure auf dem Filter geringfügige Mengen dieser in das Filtrat hineingehen. Diese werden bei dem Neutralisieren des Jods durch den Resturin mit berücksichtigt und verkleinern somit den Fehler, welcher von der Inanspruchnahme des Resturins bei der Berechnung entsteht.

Man kann von der zur Jodierung des Resturins verbrauchten Jodmenge absehen, besonders wenn man nicht 100, sondern nur 3—12 g Urin zur Titrierung nimmt, wodurch der durch den nicht berücksichtigten Resturin bedingte Fehler verschwindend klein wird. Man gelangt zu völlig einwandfreien Resultaten, wenn man den Urin ganz allein auf Jod genau (mittels CS_2 als Indikator) titriert und die gefundenen Urinmengen den durch die Gewichtsbestimmung in 100 g Urin festgestellten Harnsäuremengen parallel stellt. Vf. hat nun in einer groſsen Reihe von Verss. die Harnmenge bestimmt, welche 0,015 g Jod (1,5 g J, 1,5 g KJ in 200 g W.) in möglichst kurzer Zeit, jedenfalls in einer Stunde, bindet, und zugleich durch die HCl-Probe den Prozentgehalt an Harnsäure ermittelt; die Zahlen dienten zur Aufstellung einer Skala, aus der man aus der Anzahl der zur Jodbindung verbrauchten Gramme Harn den Harnsäuregehalt erkennen kann.

Das Verhältnis des Harns zum Jod erwies sich als chemisch so adäquat, daſs, wenn man den Jodbindungswert eines Harns festgestellt hat, mit diesem Harn, so lange er unsers. ist, der Gehalt einer Fl. an freiem Jod so genau ermittelt werden kann, als wenn man mit Thiosulfat oder Palladiumchlorür titriert. Ferner sind die Schwankungen des Harnsäurewertes bei den verschiedenen Urinabsonderungen desselben Individuums, sei es, daſs diese demselben Tage, sei es, daſs sie gröſseren Intervallen entstammen, scharf zu ersehen, wenn man die Jodtitrierung sorgfältig ausführt. Auf die einmalige absolute Gewichtsbestimmung ist weniger Wert zu legen, als auf diese genau zu bestimmenden, fortlaufenden Differenzen der Harnsäureeliminierung.

Behufs Jodtitrierung der Harnsäure hat Vf. ein Meſsinstrument konstruiert, das er *Urikometer* nennt. Dasselbe besteht aus einem 25,5 cm langen Reagensglas mit Fuſs u. mit dreifacher Einteilung, deren untere die Menge des anzuwendenden CS_2 angiebt, darüber die anzuwendende Menge Jodlsg., u. darüber befindet sich die Skala für die Harnsäurewerte in ‰. Man füllt zuerst den CS_2 (18—20 Tropfen) ein, dann die Jodlsg., welche die obige J- u. KJ-Menge in 15 g absolutem A. u. 185 g W. enthält, so daſs in dem dafür vorgesehenen Rauminhalte der Röhre 0,015 g J vorhanden sind, worauf man von dem zu untersuchten Harn so lange zufügt, bis der CS_2 beim Schütteln ein ganz helles Rosa aufweist. Die Rk. ist beendet, wenn der Indikator beim Stehen „milchweiſs" ist. Man liest an der Skala die Harnsäurewerte erst ab, sobald sich der weiſse Schaum gesenkt hat. Enthält der Harn weniger Harnsäure, als der Apparat anzeigt, so muſs man mit der um die Hälfte verdünnten Jodlösung arbeiten; ist der Harn aber harnsäurereich, so verdünnt man diesen. Der Harn muſs sauer sein, eventuell ist er mit Essigsäure anzusäuern. Trüber Harn ist umzuschütteln; Ausscheidungen von reiner Harnsäure verursachen kleine Fehler, weil das Jod nur gel. Harnsäure neutralisiert. Zuckergehalt des Harns stört nicht, ebensowenig wie dunkle Pigmentierungen, Gallenfarbstoffe u. dgl. Bei Ggw. von gröſseren Eiweiſsmengen, Blut oder Eiter muſs deren Ausscheidung

durch Kochen herbeigeführt werden. Sind Jodverbb. medikamentös einverleibt worden, so fällt das Resultat zu niedrig aus. — Die im Harn sich bildende jodierte Harnsäure spaltet bei Zusatz von HCl Jod ab, was beim jodierten Resturin nicht der Fall ist. Aus letzterem setzt aber rauchende HNO_3 Jod in Freiheit. — Im Urikometer läfst sich auch die Jodmenge im Harn ermitteln, die nach medikamentöser Einverleibung enthalten ist, und zwar bedient man sich hierzu ebenfalls der rauchenden HNO_3.

Der bei der Jodtitrierung erhaltene jodierte Harn hält sich wochenlang unzers.; durch HCl-Zusatz scheidet sich aus ihm keine Harnsäure ab. (Berl. klin. Wchschr. **39**. 27—29. 55—58. 20/1. 1902. [27/11. 1901.*] Berliner med. Ges.) PROSKAUER.

O. Schweissinger, *Beitrag zur Harnkonservierung.* Im Anschluſs an die Mitteilungen von VARGES über den gleichen Gegenstand (S. 603) empfiehlt Vf. das *Thymol* (ein Stückchen von stark Stecknadelkopfgröfse auf 100 ccm) als vorzügliches Konservierungsmittel. (Pharm. Centr.-H. **43**. 117. 27/2. Dresden.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

M. M. Richter, *Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien.* Die Arbeit bezweckt einige Punkte des von der Kommission der Benzinersatzinteressentenvereinigung und andererseits von der Regierung aufgestellten Entwurfes aufzuklären. Sie zerfällt in folgende Kapitel: I. Über elektrische Erscheinungen beim Waschen mit Benzin. Dieser aufser Zweifel stehende Vorgang ist kurz folgendermafsen zu erklären: Durch das Schwenken der Stoffe (z. B. in einem Spülgefäfs) entsteht Reibungselektrizität, der Stoff wird positiv (wie genau nachgewiesen), das Bzn. negativ erregt, und die Zündung erfolgt in der Weise, dafs die auf der Stoffoberfläche verteilte positive Elektrizität die negative Erdelektrizität anzieht (wobei der menschliche Körper als Leiter dient), und nun an den Fingerspitzen der Ausgleich der + und — Elektrizität, d. h. die elektrische Zündung stattfindet. Niedrige Temperatur und trockene Luft begünstigen diesen Vorgang. Die übrigbleibende, auf der Benzinoberfläche befindliche negative Elektrizität fliefst langsam zur Erde ab. Die Zuleitung der negativen Erdelektrizität (durch den menschlichen Körper) darf auf keinen Fall weiter begünstigt werden, etwa dadurch, dafs z. B. das Spülgefäfs durch einen Kupferdraht, der Elektrizität wohl 100 mal besser leitet wie der menschliche Körper, mit dem Grundwasser leitend verbunden wird. Spülgefäfse und Waschmaschinen sind demgemäfs mit dem Grundwasser nicht leitend in Verb. zu bringen. — II. Über Benzinseifen. Aus den bisherigen Erfahrungen ergiebt sich: 1. Die Reinigungskraft der Benzinseifen beruht auf der Aufnahmefähigkeit für W. 2. Die Benzinseifen erleiden, in Bzn. gel., beim Waschprozefs häufig eine Zers., und 3. diese Zers. schliefst die Verwendung der wasserhaltigen sauren ölsauren Salze (Benzinseifen) als einwandfreien Schutz gegen die Folgen der elektrischen Erregungen aus. — III. Über Antibenzinpyrin. Während unter Benzinseife wasserhaltiges, saures ölsaures Natrium oder Kalium mit den eben angegebenen Eigenschaften zu verstehen ist, ist das davon ganz und gar verschiedene Antibenzinpyrin wasserfreie n. ölsaure Magnesia, die kein W. aufzunehmen vermag, keine Schaumfähigkeit und Waschkraft besitzt, beständig gegen schwache SS. ist, Elektrizität gut leitet u. im Gegensatz zur Benzinseife, die zu Reinigungszwecken in mindestens 5%ig. Lsg. verwendet wird, in 0,1%ig. Lsg. zur Anwendung gelangt. — IV. Über die Herstellung des Antibenzinpyrins. Die Darst. des von der Kommission der B.-E.-I.-V. obligatorisch gemachten Antibenzinpyrins, das in flüssiger, bezw. fester, ll. Form von verschiedenen Fabriken geliefert wird, kann in folgender Weise geschehen: Eine Lsg.

von 10 kg bester weißer Kernseife (70% Fettgehalt), möglichst reich an Ölsäure, wird bei etwa 95° C. mit Chlormagnesium oder schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz) so lange versetzt, als noch eine Ausscheidung erfolgt; die von der Oberfläche abgehobene halbflüssige, ölsaure Magnesia wird mit frischem sd. W. nochmals durchgeschmolzen, unter Einschlagen in ein Leinwandtuch kräftig zentrifugiert, das noch wasserhaltige Prod. in einem Kupferkessel mit indirektem Dampf langsam auf 130° C. erhitzt, und wenn die M. ruhig fließt, nach Abstellen des Dampfes mit 7 kg k., geruchlosem Petroleum (Kaiseröl) versetzt. Diese wasserfreie ölsaure Magnesia wird in noch flüssigem Zustand in 90 l Bzn. klar gel., wobei ein etwaiger schleimiger, weißer Nd. anzeigt, daß das Produkt nicht lange genug erhitzt worden war. — V. Ein Mahnwort an die Berufsgenossen. In seinem Schlußwort verweist Vf. auf die bereits vor 9 Jahren von ihm in der Monographie: „Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien", veröffentlichten Ausführungen, die jetzt in ihrer Richtigkeit bestätigt werden, und hofft, daß die Unwirksamkeit der Benzinseifen als antielektrisches Mittel, trotz der Entgegengesetztes behauptenden Reklame, immer mehr erkannt werde. (Deutsche Färberzeitung **38**. 8 SS. Karlsruhe; Sep. v. Vf.) ROTH.

K. B. Lehmann, *Über die Abgabe von Schwermetallen (Blei, Eisen, Zinn, Antimon) von irdenen und emaillierten Gefäßen an Essigsäure.* Vf. hat an einer Reihe von 30 aus verschiedenen Handlungen gekauften glasierten Thongeschirren Verss. bezüglich Bleiabgabe angestellt, wobei bei 10 Stück kein Blei beim Kochen in die Essigsäure überging, bei 6 Stück 5—10 mg, bei 2 Stück 29, bezw. 42 mg u. endlich bei 5 Stück 100—300 mg im Liter. Größere Bleimengen gingen nur beim ersten Auskochen in die S. über, kleinere auch noch später, z. B. selbst noch bei der 30. Auskochung. So konstatierte Vf. in einem Falle 305 mg bei dem ersten und 24 mg im Liter bei einem späteren Auskochen. Vf. berichtet über eine akute Bleivergiftung, die durch den Gebrauch eines schlechten irdenen Geschirrs entstanden war; chronische und akute Bleivergiftungen durch Gebrauch schlechter Geschirre sind jedoch in der Litteratur wenig bekannt. Es mag aber öfter, als man annimmt, ein schlechtes Geschirr die Ursache einer chronischen Bleivergiftung sein. — Von dem Emailleüberzug emaillierter Geschirre werden kleine Mengen Zinn an das essigsaure W. beim Kochen abgegeben. In einem Falle wurden nicht unerhebliche Mengen von Sb (31 mg im Liter) gelöst. Doch ist letzteres weniger gefährlich als das Blei, weil es nicht wie dieses im Körper zurückgehalten wird. (Münch. med. Wchschr. **49**. 340. 25/2. [6/2.*] Physikal. Ges. Würzburg.) PROSKAUER.

Dietrich, *Getrocknete Branntweinschlempen.* Im Anschluß an seine Arbeiten über getrocknete Bier- und Brennereitreber (S. 278) giebt Vf. eine umfassende Abhandlung über die bei der Spiritusfabrikation abfallenden Schlempen, den nach der Dest. verbleibenden entgeisteten Maischen. Nach einer Beschreibung der zur Spiritusbrennerei verwendeten Rohmaterialien u. ihrer Bestandteile (neben Gerstenmalz besonders Roggen, Mais, sowie Weizen, Hafer, Reis, Buchweizen, Sorghum und Kartoffeln) schildert Vf. die beim Maischen u. der Vergärung der zuckerhaltigen Maischen vor sich gehenden Prozesse, die Zus. der nach dem Abbrennen verbleibenden Schlempen, das Trocknen derselben und vor allem die Zus. der Trockenschlempen, wie sie sich auf Grund des vorliegenden reichen Analysenmaterials u. unter Berücksichtigung der zu ihrer Herst. verwandten Rohstoffe in bezug auf N-haltige Bestandteile, Fett, N-freie Extraktstoffe u. Asche gestaltet. Vf. erörtert schließlich die zur Ermittelung der Verdaulichkeit getrockneter Schlempen angestellten bisherigen Verss. und die an gute Trockenschlempen zu stellenden Ansprüche. (Landw. Vers.-Stat. **56**. 321—66. 18/2. Marburg.) MACH.

J. Boes, *Über sizilische Muskat- und Malvasiaweine.* Die Unters. einer größeren

Anzahl von Proben beider Weinsorten hat im Durchschnitt folgende Analysenzahlen ergeben:

Gehalt in 100 ccm:	Muskatwein Gramme	Malvasiawein Gramme
Alkohol	11,49	12,27
Extrakt	17,18	17,66
Gesamtsäure	0,60	0,57
Dextrose	13,81	13,63
Asche	0,357	0,324
P_2O_5	0,0344	0,0422

(Pharm. Ztg. **47**. 131. 15/2.) v. SODEN.

G. Bornemann, *Fette und fette Öle (Bericht über das Jahr 1901).* In diesem Bericht behandelt Vf. zunächst die Fortschritte in der Gewinnung und Reinigung der Fette. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 43—44. März.) ROTH.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölfabrikation im Jahre 1901.* Dieser Jahresbericht zerfällt in die Unterkapitel I. Allgemeines. II. Wissenschaftliche Untersuchungen. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 45—48. März.) ROTH.

Felix Kassler, *Destillation von Fettsäuren.* Vf. giebt aus seiner Praxis einige Angaben über Ausbeute und Verhalten der verschiedenen Rohmaterialien bei der Dest. in Stearinfabriken. Preßtalg und chinesischer Pflanzentalg wurden vor der Dest. im Autoklaven mit Magnesia verseift, ohne die Fettsäuren der Acidifikation zu unterwerfen, während Talg, Knochenfett und Palmölfettsäuren noch vor der Dest. mit 2% 66-grädiger H_2SO_4 bei 110° behandelt wurden. Die zur Dest. gelangenden Fettsäuren enthielten im Höchstfalle 0,8% Neutralfett. Die erste Fraktion „Destillat" wurde direkt den Kalt- und Warmpressen zugeführt, die zweite, „Retourgang", wurde angesammelt und einer zweiten Dest. unterworfen. Die folgende Tabelle enthält die im Durchschnitt erzielten Ausbeuten in Prozenten:

Material	Destillat	Retourgang	Pech	Dauer der Operation [1])	Verarbeitetes Quantum
Preßtalgfettsäure	95,6	2,1	2,3	36 Stdn.	8012 kg
Chinesische Pflanzentalgfettsäure	92,4	4,0	3,6	35 „	5055 „
Talgfettsäure	94,6	2,6	2,8	33 „	7037 „
Knochenfettfettsäure	90,3	5,4	4,3	34 „	5627 „
Palmölfettsäure	91,0	5,3	3,7	32 „	4898 „

[1]) Inbegriffen die Zeit des Anheizens (etwa $4^1/_2$ Stdn.).

(Schluß folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 48—50. März.) ROTH.

W. Lippert, *Über Neuerungen in der Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen.* Betrifft einen Bericht über das Jahr 1901, in dem wesentliche technische Neuerungen kaum zu verzeichnen waren, wohl aber wertvolle Arbeiten auf wissenschaftlichem Gebiete. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **9**. 51—54. März.) ROTH.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12e. Nr. 129237 vom 24/7. 1900. [13/3. 1902].

Jules Adolf Besson, Caen (Calvados), *Verfahren zur Darstellung von Chloroform in ununterbrochenem Betriebe.* Man erhält *Chloroform* in hoher Ausbeute und grofser Reinheit, wenn man mit Chlor behandelten *Alkohol* der gleichzeitigen Einw. von Chlorkalk u. Alkalien unter Erwärmen und nach dem Gegenstromprinzip unterwirft. Das Verf. beruht darauf, dafs durch Vorchlorierung des Alkohols intermediär Chloral, Chloralhydrat oder Chloralalkoholat oder ein Gemisch dieser Körper erzeugt wird, welche, ohne isoliert zu werden, in Berührung mit Chlorkalk u. Alkali Chloroform entstehen lassen. Die Ausbeute an Chloroform und dessen Reinheit sind um so gröfser, je intensiver der Alkohol chloriert wird, und zwar verwendet man zweckmäfsig einen mittels gasförmigen Chlors so weit vorbehandelten und gesättigten Alkohol, dafs das D. des Chlorierungsprod. möglichst hoch, z. B. 35° Bé. und mehr ist. Zur Ausführung des Verf. dient ein heizbarer mit Transportschnecke versehener Behälter, welcher durch Zwischenwände in mehrere miteinander unten kommunizierende und oben durch Übersteigrohre verbundene Abteilungen zerfällt, welche durch Zufluſsrohre aus mit Transportschnecken versehenen Behältern mit den erforderlichen Reagenzien gespeist werden, wobei die Zwischenwände bewirken, dafs sich die flüssige M. und das gasförmige Reaktionsprod. nach dem Gegenstromprinzip aneinander vorbeibewegen und oft innig berühren.

Kl. 12e. Nr. 129417 vom 12/8. 1900. [13/3. 1902].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Guanidinsulfosäuren der Naphtalinreihe.* Zur Darst. von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Guanidinsulfosäuren der Naphtalinreihe kondensiert man freie Hydroxylgruppen enthaltende symmetrische Thioharnstoffsulfosäuren der Naphtalinreihe, in welchen die Hydroxylgruppen weder in Ortho, noch in Peristellung zu dem Thioharnstoffrest stehen, mit Ammoniak, fetten oder aromatischen, primären Amidoverbb. unter Zusatz von Schwefelwasserstoff bindenden Mitteln. Die Ausgangsmaterialien sind in der Patentschrift 122286 (C. **1901**. II. 380) beschrieben. Aus der *Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure* (aus β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure) erhält man durch Einw. von Ammoniak und Bleioxyd die entsprechende *Guanidinsulfosäure* als graues, in A. wl., in Ä. unl., in k. Wasser wl., in h. W. l. Pulver; die Säure ist wl. in verd. Mineralsäuren und nimmt in saurer Suspension kein Nitrit auf. Die aus β_1-Amido-α_4-naphtol-β_2-sulfosäure erhaltene *Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure* giebt mit Ammoniak und Bleioxyd ein *Guanidinderivat*, das in W. etwas ll. ist als die isomere Verb., im übrigen sehr ähnliche Eigenschaften aufweist. Ebenso verhält sich die *Guanidinsulfosäure*, welche man durch Einw. von Ammoniak u. Bleioxyd auf die aus α_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure erhältliche *Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure* gewinnt. Das *Guanidinderivat* der *β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure* ist l. in k. W., ll. in h. W., wl. in A. und wird aus der alkoh. Lsg. durch Ä. in weifsen Flocken abgeschieden. In der Patentschrift ist noch ausführlich beschrieben die Darst. der *Äthylguanidinsulfosäure*, $C(NC_2H_5)[(NH)^2C_{10}H_5(OH)^4(SO_3H)^7]_2$, aus *$\beta_1$-Amido-$\alpha_2$-naphtol-$\beta_4$-sulfosäure*, über den Thioharnstoff durch Einw. von Äthylamin und Bleioxyd, der *Phenylguanidinsulfosäure*, $C(NC_6H_5)[(NH)^2C_{10}H_5(OH)^4(SO_3H)^7]_2$, aus dem Thioharnstoff der β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure durch Einw. von Anilin und Bleioxyd, der isomeren *Phenylguanidinsulfosäure*, $C(NC_6H_5)[(NH)^2C_{10}H_5(OH)^3(SO_3H)^7]_2$, aus dem Thioharnstoff der *β_1-Amido-α_4-naphtol-β_2-sulfosäure*, ferner der *Guanidinsulfosäure*, $C[N^2(C_{10}H_6)\cdot(OH)^4(SO_3H)^7]\cdot[(NH)^2C_{10}H_5(OH)^4(SO_3H)^7]_2$, aus dem Thioharnstoff der *β_1-Amido-α_2-*

naphtol-β_4-sulfosäure, dem Natriumsalz der β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure und Bleioxyd. Alle diese Guanidinderivate liefern, ebenso wie die Thioharnstoffe, mit Diazoverbb. Farbstoffe, die Baumwolle direkt anfärben und sich durch ihre Echtheit und Klarheit auszeichnen.

Kl. 12 o. Nr. 129418 vom 23/11. 1900. [11/3. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 129417 vom 12/8. 1900.; vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Guanidinsulfosäuren der Naphtalinreihe.* Beim Ersatz der in dem Verf. des Hauptpatents verwendeten Thioharnstoffsulfosäuren durch die unsymmetrischen Thioharnstoffsulfosäuren des Patentes 123886 (C. **1901**. II. 839) gelangt man zu den entsprechenden unsymmetrischen *Guanidinsulfosäuren* der Naphtalinreihe, welche ebenso wie diejenigen des Hauptpatentes in vorzüglicher Weise geeignet sind, sich mit Diazoverbb. zu Farbstoffen zu vereinigen, die Baumwolle direkt anfärben und sich durch ihre Echtheit und Klarheit auszeichnen.

Das neue Verf. schliefst sich ganz demjenigen des Hauptpatentes an. — Die *Guanidinsulfosäure*, $C(NH)[(NH)^2C_{10}H_5(OH)^5(SO_3H)^7]\cdot[(NH)^2C_{10}H_5(OH)^8(SO_3H)^7]$, erhält man durch Einw. von Ammoniak und Bleioxyd auf das Natriumsalz der aus β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure und β_1-Amido-α_4-naphtol-β_2-sulfosäure erhaltenen unsymmetrischen Thioharnstoffsulfosäure; sie bildet ein hellgraues Pulver, l. in k. W., ll. in h. W., swl. in A., unl. in Ä.; die S. nimmt in saurer Lsg. kein Nitrit auf. Das Natriumsalz der aus β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure und α_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure dargestellten unsymmetrischen Thioharnstoffsulfosäure liefert mit Bleioxyd u. Ammoniak die *Guanidinsulfosäure* von der Formel $C(NH)[(NH)^2C_{10}H_5\cdot(OH)^5(SO_3H)^7]\cdot[(NH)^1C_{10}H_5(OH)^5(SO_3H)^7]$. Ferner ist in der Patentschrift beschrieben die Darst. der *Guanidinsulfosäure*, $C[N\cdot C_6H_4(CH_3)]\cdot[(NH)^2C_{10}H_5(OH)^5(SO_3H)^7]\cdot[(NH)^2C_{10}H_5(OH)^8(SO_3H)^7]$, aus der entsprechenden Thioharnstoffsulfosäure, p-Toluidin und Bleioxyd, sowie diejenige der *Guanidinsulfosäure*, $C[N^2\cdot C_{10}H_5(OH)^5(SO_3H)^7]\cdot[(NH)^2C_{10}H_5(OH)^5(SO_3H)^7]\cdot[(NH)^1C_{10}H_5(OH)^5(SO_3H)^7]$, aus dem Natriumsalz der β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure durch Einw. auf das Natriumsalz der unsymmetrischen Thioharnstoffsulfosäure aus β_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure u. α_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure in Ggw. von Bleioxyd; die S. ist sll. in k. und h. W. und wird durch viel Salzsäure in Form weifser Flocken gefällt.

Kl. 12 p. Nr. 129452 vom 5/12. 1900. [12/3. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 128116 vom 25/9. 1900; vergl. C. **1902**. I. 548.)

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Acidylderivaten der Chinaalkaloide.* Zur Darst. der Acidylderivate der *Chinaalkaloide* kann man statt der freien Basen auch deren Salze auf die Alphylester organischer SS. einwirken lassen. So erhält man aus *Chininmonochlorhydrat* beim Erhitzen mit *Salol* auf 140—150° das *Salicylchinin*. Das in analoger Weise aus Chinidinchlorhydrat und Salol dargestellte *Salicylchinidin* giebt mit Salicylsäure salicylsaures Salicylchinidin, weifse Nadeln (aus verd. A.), F. 168°.

Kl. 12 p. Nr. 129561 vom 25/6. 1901. [13/3. 1902].

Firma E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Benzoyllupinin.* Das Lupinin u. das in der Litteratur ebenfalls bekannte Acetylderivat, das Diacetyllupinin, äufsern keine physiologischen Wirkungen, die sie als Medikamente geeignet erscheinen liefsen. Es zeigte sich nun, dafs durch Benzoylierung das unwirksame *Lupinin* in eine physiologisch stark wirksame Substanz verwandelt werden konnte, und zwar entsteht durch die nachstehend beschriebenen Benzoylierungsmethoden ein Monobenzoyllupinin von der Zusammensetzung: $(C_6H_5CO)C_{10}H_{18}NO$.

Die alkoh. Hydroxylgruppe des Lupinins läfst sich nach den üblichen Methoden

der Benzoylierung glatt benzoylieren: 1. Mit Benzoylchlorid u. Alkalilauge. — 2. Mit Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat. — 3. Mit Benzoylchlorid und Pyridin. — 4. Mit Benzoylchlorid allein. — 5. Mit Benzoësäureanhydrid u. W. — 6. Mit Benzoësäureanhydrid und Benzollsg.

Nach allen diesen Methoden erhält man das *Benzoyllupinin* nach voraufgegangener Reinigung durch Umkrystallisieren aus verd. A. in farblosen Nadeln vom F. 48—49°, unl. in W., sll. in den üblichen organischen Solvenzien. Das Chlorhydrat bildet farblose Blättchen, F. 208°; sll. in W. und in A.

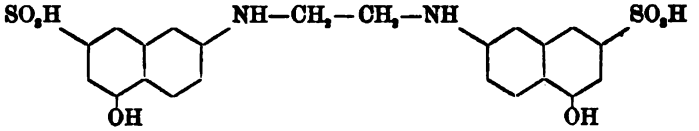
Das Benzoyllupinin soll in der Medizin Anwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 129375 vom 1/4. 1900. [14/3. 1902].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung von von ω-Cyanmethylanthranilsäureestern.* Bei mäfsiger Einw. von AA. u. Mineralsäuren auf *ω-Cyanmethylanthranilsäure*, $C_6H_4<^{NH\cdot CH_2\cdot CN}_{COOH}$ (Pat. 117 924, C. **1901**. I. 486), bleibt, im Gegensatz zu dem Verf. der Patentschr. 120 138 (C. **1901**. II. 1126), wonach beim Kochen unter Umwandlung der Cyangruppe in Carboxyl u. Esterifizierung des letzteren Phenylglycin-o-carbonsäureester gebildet werden, die Cyangruppe unangegriffen, u. es findet lediglich eine Esterifizierung der Carboxylgruppe unter B. der *ω-Cyanmethylanthranilsäureester* statt. Die so erhältlichen ω-Cyanmethylanthranilsäureester können leicht in Derivate übergeführt werden, welche wichtige Ausgangsmaterialien für die Darst. von künstlichem Indigo bilden. So gehen dieselben z. B. durch Kochen mit Salzsäure in die Phenylglycin-o-carbonestersäuren über, welch' letztere leicht in Phenylglycin-o-carbonsäure umgewandelt werden können.

Kl. 12q. Nr. 129478 vom 10/7. 1900. [13/3. 1902].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer Dioxydinaphyläthylendiamindisulfosäure.* Durch Einw. (Kochen am Rückflufskühler) von *Äthylenhaloiden (Äthylenbromid, Äthylenchlorid)* auf die *2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure* wird, in Analogie zum Verf. der Patentschriften 116 200 und 116 201 (C. **1901**. I. 70) unter Verkittung zweier Mol. dieser S. eine *Dioxydinaphyläthylendiamindisulfosäure* folgender Konstitution:



erhalten, welche sich mit Diazoverbb. zu wertvollen Baumwollfarbstoffen vereinigt; graues Pulver, in A. und Ä. unl.; wl. in k. W., ll. in h. W. Salpetrige S. bildet eine gelbbraune, wl. Nitrosoverb.

Kl. 22a. Nr. 129494 vom 27/1. 1900. [11/3. 1902].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sekundären, Baumwolle direkt färbenden Diazofarbstoffen.* Die neuen roten, bez. blauen Farbstoffe, welche die *2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure* in Mittelstellung enthalten, werden dargestellt, indem man die aus den Diazoverbb. sonst nicht zur Darst. substantiver Farbstoffe geeigneter Amine (wie Anilin, o- u. p-Toluidin, α- und β-Naphtylamin, p-Xylidin, p-Phenetidin, 1,4-Naphtionsäure, p-Amidosalicylsäure) und 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure in alkal. Lsg. erhaltenen Monoazofarbstoffe nach erfolgter Weiterdiazotierung mit Azofarbstoffkomponenten vereinigt oder auf die durch Vereinigung diazotierter 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure mit Azofarbstoffkomponenten erhaltenen Monoazofarbstoffe Diazoverbb. der sonst nicht zur Herst. substantiver Farbstoffe geeigneten Amine (s. oben) einwirken läfst.

Kl. 22a. Nr. 129539 vom 7/8. 1901. [12/3. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 128456 vom 5/5. 1901; s. S. 550.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines rotgelben, zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffs aus o-Nitranilin-p-sulfosäure.* In gleicher Weise zur Darst. von orangefarbenen Farblacken verwendbare Monoazofarbstoffe wie die des Hauptpatents werden erhalten, wenn man im Verf. des letzteren die *p-Nitranilin-o-sulfosäure* durch die isomere *o-Nitranilin-p-sulfosäure* ersetzt.

Kl. 22d. Nr. 129684 vom 9/6. 1900. [14/3. 1902].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe aus Derivaten der Amido-oxybenzoësäuren.* Die neuen Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man die Kondensationsprodd. aus 1 Mol. *1,3,4-Dinitrochlorbenzol* und folgenden *Amido-, Nitro- u. Sulfoderivaten der Amido-o-oxybenzoësäure*, und zwar 1 Mol. *p-Amido-o-sulfosalicylsäure* (OH : COOH : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 6 : 4), 1 Mol. *o-Amido-p-sulfosalicylsäure* (OH : COOH : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6), 1 Mol. *Diamidosalicylsäure* (OH : COOH : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6), $^1/_2$ Mol. *Diamidosalicylsäure*, 1 Mol. *p-Nitro-o-amidosalicylsäure* (OH : COOH : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6), 1 Mol. *o-Nitro-p-amidosalicylsäure* (OH : COOH : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 6 : 4) mit Schwefel und Schwefelalkali verschmilzt.

Diese Kondensationsprodd. färben schon selbst auf vorchromierter Wolle. Sie besitzen keinen charakteristischen Schmelzpunkt. Das Prod. aus Dinitrochlorbenzol und o-Amido-p-sulfosalicylsäure bildet gelbe Nadeln, in A., W. und Sodalsg. ll.; und aus p-Amido-o-sulfosalicylsäure: bildet orangegelbe Krystallmassen, in A., W. u. Sodalsg. ll.; u. aus o-Nitro-p-amidosalicylsäure: bildet gelbe Nadeln, in A. u. W. schwer, in h. Sodalsg. leichter l.; u. aus p-Nitro-o-amidosalicylsäure: bildet hellgelbe Nadeln, in A. u. W. schwer, in h. Sodalsg. leichter l.; das Prod. aus Diamidosalicylsäure + 1 Mol. 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol fällt aus Salzlsgg. in braunen Flocken, in A. u. W. schwer, in h. Sodalsg. leichter l.; das Prod. aus Diamidosalicylsäure + 2 Mol. 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol fällt aus Salzlsgg. in gelbbraunen Flocken, in A. u. W. schwer, in h. Sodalsg. leichter l.

Kl. 78c. Nr. 129481 vom 29/10. 99. [11/3. 1902].

Sprengstoff-A.-G. Carbonit, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniaksalpetersprengstoffen.* Die Herst. dieser durch Vermischen von *Ammoniaksalpeter* und *Trinitrotoluol* unter Zusatz von *Getreidemehl* oder anderem *Stärkemehl* und W. mit nachfolgendem Verkleistern des Stärkemehls durch Erwärmen erhaltenen Sprengstoffe ist dadurch charakterisiert, daſs nicht nur das innige Vermischen und Verkleistern, sondern auch das Trocknen durch Vermahlen mittels heizbaren Kellergangs oder Walzen in einer Operation ausgeführt wird.

Kl. 80b. Nr. 129609 vom 14/6. 1900. [12/3. 1902].
(Zus.-Pat. zu Nr. 116610 vom 30/9. 99.; vgl. C. **1901**. I. 80.)

Carl Raspe, Weiſsensee b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Steinmassen aus gebranntem Gips.* Gips wird zunächst mit den Oxyden oder Hydroxyden des Magnesiums, Aluminiums oder Zinks od. dergl. und W. angerührt und geformt, worauf die so erhaltene M. der Einw. von Phosphorsäure oder sauren phosphorsauren Lsgg. der genannten oder ähnlicher Oxyde ausgesetzt wird. Hierdurch werden, wenigstens oberflächlich, ebenso harte Körper wie nach dem Verf. des Hauptpatents erhalten; auch sollen dieselben selbst bei Frostwetter äuſserst widerstandsfähig sein.

Schluſs der Redaktion: den 10. März 1902.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 17. März 1902.

12 m. H. 24467. **Thonerde**, Verfahren zur Gewinnung reiner — aus Bauxid und ähnlichem Material auf nassem Wege. Charles Martin Hall, Niagara Falls, V. St. A. 14/8. 1900.

12 n. C. 9940. **Bleisuperoxyd**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von —; Zus. z. Pat. 124512. Chemische Fabrik Griesheim-Electron, Frankfurt a. M. 18/6. 1901.

12 p. B. 29705. **Alkylthioxanthine**, Verfahren zur Darstellung von —; Zusatz z. Anm. B. 28550. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 25/7. 1901.

22 f. H. 26227. **Bleiweiss**, Verfahren zur Darstellung von —. R. Haack, Godesberg am Rhein. 26/6. 1901.

30 i. B. 30093. **Salben**, Verfahren und Apparat zur Herstellung steriler —. Walter Büchelen, Berlin. 26/9. 1901.

48 a. C. 10120. **Aluminiumgegenstände**, Verfahren zur Vorbereitung von — für die galvanische Plattierung. Hippolyte Georges Cassin, Paris. 28/8. 1901.

20. März 1902.

12 e. T. 7393. **Gase**, Verfahren zur Reinigung von — und zur Gewinnung von in den Gasen enthaltenen Bestandteilen; Zusatz zum Pat. 111825. Eduard Theisen, Baden-Baden. 25/2. 1901.

12 l. T. 7430. **Sulfitzellstofffabrikation**, Verfahren zur Unschädlichmachung und Verwertung der Ablaugen der — unter Gewinnung von Schwefel bzw. dessen Verbindungen durch Eindampfen. Wilhelm Trippe, Essen a. Ruhr. 14/3. 1901.

12 o. N. 5812. **Guajacol**, Verfahren zur Herstellung einer Verbindung von —, Zimmtsäure u. Tannin. Dr. Arthur Nissel, Miechowitz, O.-S. 19/8. 1901.

12 p. K. 20788. **Albumosen**, Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen Alkalisalzen der —; Zus. z. Pat. 129031. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 1/2. 1900.

12 q. C. 10290. **Ellagsäure**, Verfahren zur Gewinnung von — aus solche enthaltenden Rohstoffen. Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann, Eberswalde. 10/9. 1901.

12 q. E. 7453. **Diamidobenzhydrole**, Verfahren zur Darstellung tetra-alkylierter —. Dr. Ferdinand Escherich und Dr. Martin Moest, München. 16/2. 1901.

12 q. S. 15369. **Monoalkyläthern des 2,3-Dioxynaphtalins**, Verfahren zur Darstellung von —. Leo Silberstern, Wien. 26/8. 1901.

22 b. F. 15465. **Akridiniumverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 2/10. 1901.

22 d. R. 7865. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger —. Dr. W. Epstein, Frankfurt a. M. und Dr. E. Rosenthal, Berlin. 13/9. 1901.

22 f. K. 21066. **Russ**, Verfahren zur Herstellung von — aus Theer. Kölner Russfabriken, Akt.-Ges., Köln. 27/3. 1901.

22 f. P. 12524. **Bleihydroxyd**, Verfahren zur Herstellung eines zur Überführung in Bleiweiss besonders geeigneten —. Dr. K. Peters, Homburg v. d. Höhe. 30/4. 1901.

22 g. H. 26027. **Farbige Muster**, Verfahren zur Herstellung —. Dr. August Hoppe, Rüttenscheidt, Rheinl. 22/5. 1901.

30 h. L. 15686. **Arsen-Verbindung**, Verfahren zur Herstellung einer organischen —. Dr. Georg Frank und Dr. B. Laquer, Wiesbaden. 12/6. 1901.

39 b. Z. 3872. **Celluloidartige Massen**, Verfahren zur Herstellung —. Dr. Zühl & Eisemann, Berlin. 30/9. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von **Arnold Reissert.**

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Junger Mann (25 J.), **Drogist,** zuletzt 1. Lagerist in grösser Fabrik aeth. Oele, **sucht** per sofort oder später Stelle als

Lagerist in verwandter Branche.

Offert. erbeten unter **K. F. 6862** an **Rudolf Mosse, Köln.**

Wer liefert

Salpetersäure — Schwefelsäure

ausser Syndicat.

Offerten sub **P. G. 1047** an **Haasenstein & Vogler, A.-G., Köln.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Für eine **Knochenleim- und Düngerfabrik** wird ein erfahrener **Betriebsleiter** oder gewandter **Leimsieder gesucht.**

Adr. unter **J. G. 6280** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Patent-Bureau Richard Lüders, Görlitz I

gegr. 1874

Inhaber:

Patentanwalt **Dr. B. Alexander-Katz.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

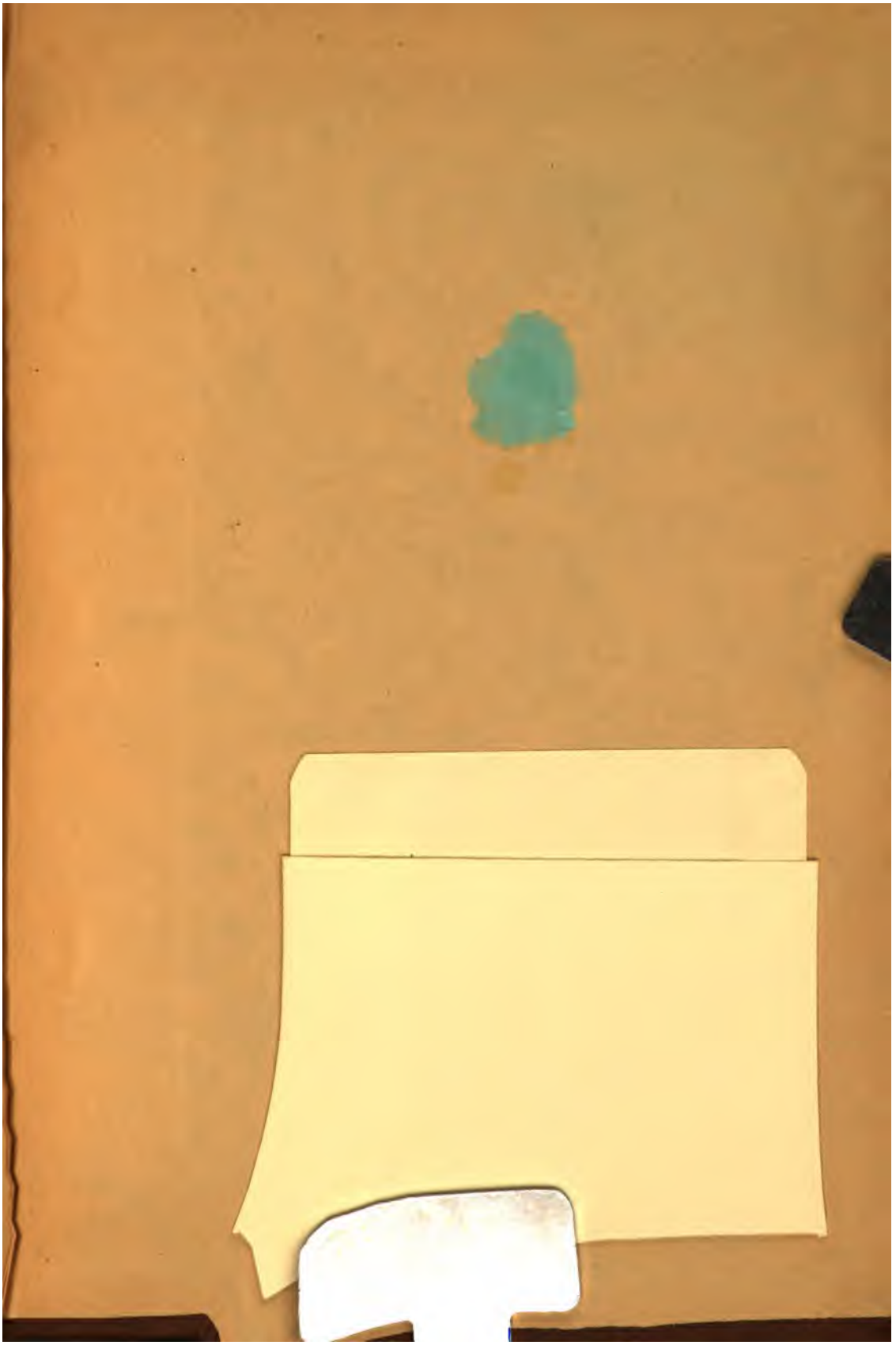
Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.

16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Die chemischen Kräfte.

23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.80.

Die Aggregatzustände des Wassers.

11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.60.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: F. Schneider, Berlin.